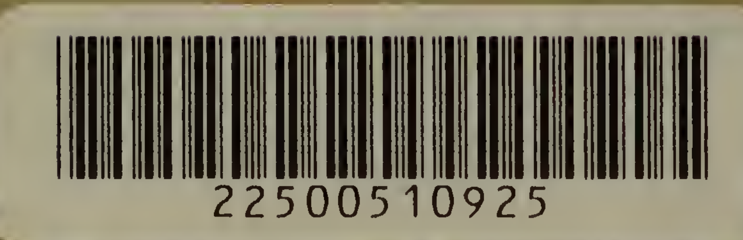
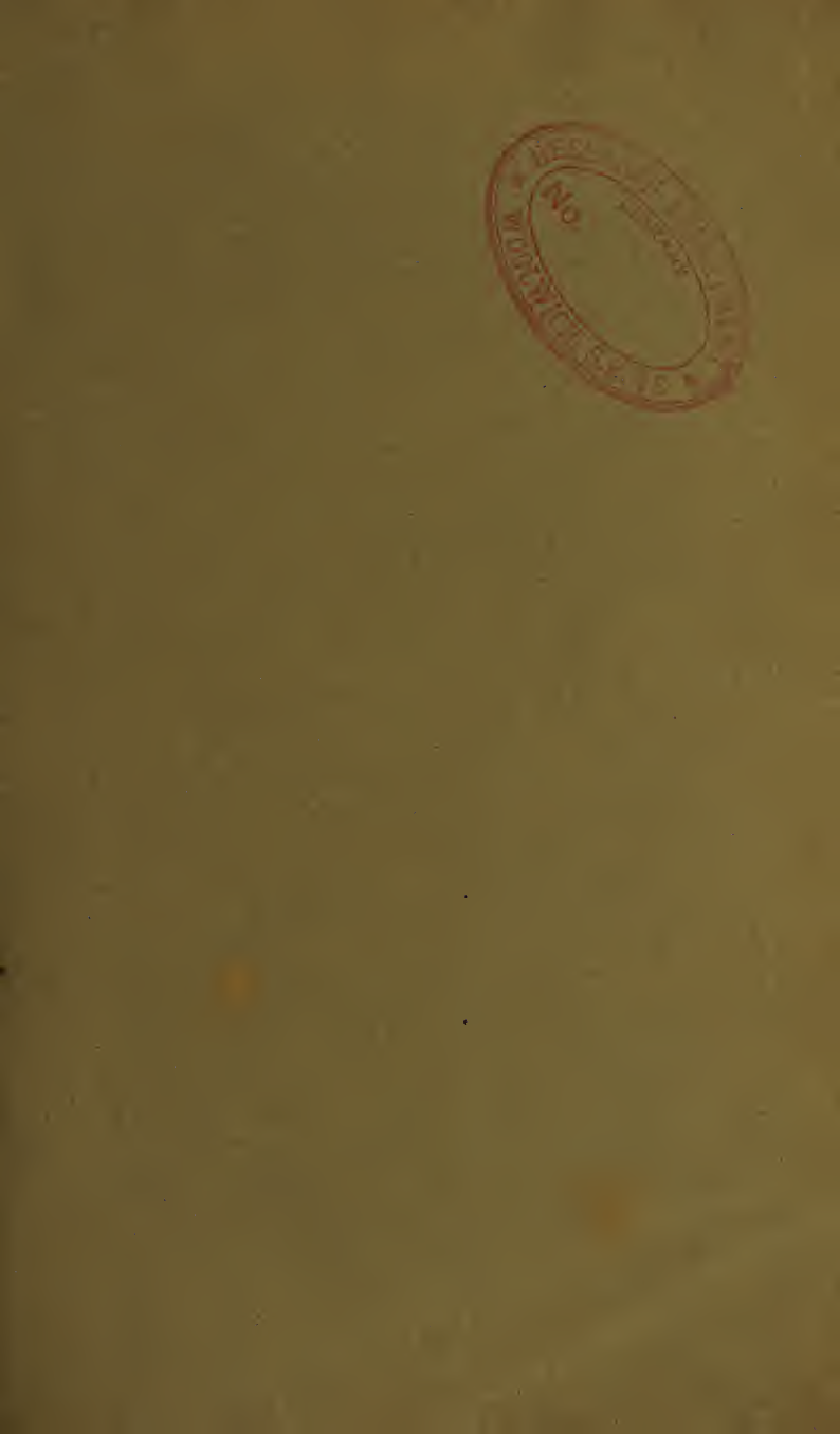
CHEMICAL DEPARTMENT

WOOLWICH




22500510925



ANNALES

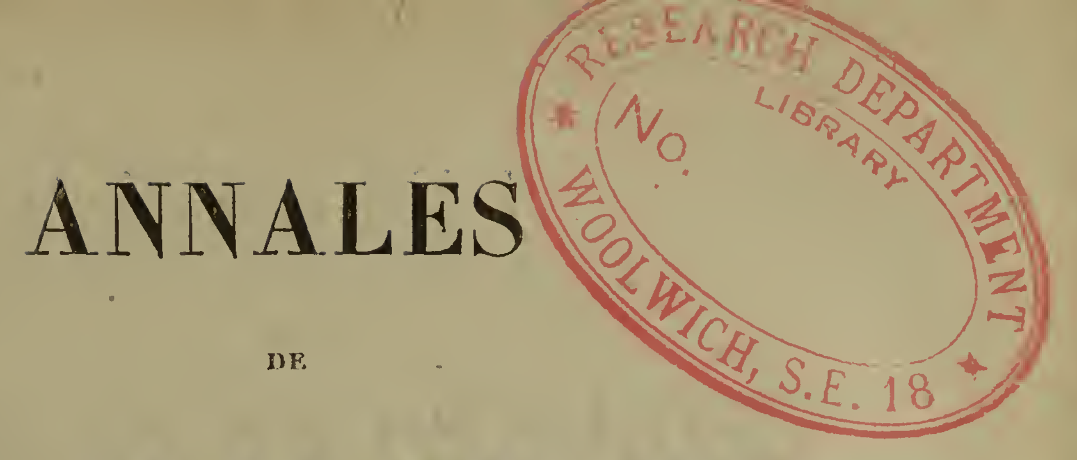
DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1860.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LVIII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1860.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES RADICAUX ORGANOMÉTALLIQUES;

Par M. Auguste CAHOURS.

PREMIÈRE PARTIE.

Certains groupements plus ou moins complexes se comportant exactement à la manière des corps simples, ont reçu le nom de *radicaux*. Ces corps, dont l'étude est on ne peut plus instructive, ont tout particulièrement fixé l'attention des chimistes depuis la publication du travail classique de M. Bunsen sur le cacodyle et les belles recherches de M. Franckland sur le zinc-éthyle. J'ai repris avec beaucoup de soin l'étude de ces produits intéressants que j'avais ébauchée de concert avec M. Riche il y a quelqués années: un examen sérieux de ces composés m'a permis de me rendre compte du rôle si remarquable qu'ils jouent à l'égard de l'oxygène, du chlore, du soufre, etc., ainsi que je vais essayer de le démontrer.

Un corps simple ne saurait s'unir aux autres dans toutes les proportions imaginables : l'expérience journalière nous apprend en effet d'une manière incontestable que deux corps ne sont susceptibles de former qu'un nombre très-limité de combinaisons. De plus, lorsque ce nombre dépasse deux ou trois, celles-ci présentent généralement peu de stabilité : tel est le cas des composés du chlore avec l'oxygène.

Parmi les divers composés que deux corps simples peuvent former par leur union mutuelle, il est certain groupement qui présente plus de stabilité que les autres, et vers lequel ces différents produits convergeront nécessairement : c'est ainsi que pour les métaux alcalins le groupement le plus stable est représenté par la formule générale

$$RX,$$

tandis que pour le fer et ses analogues il est de la forme

$$R^2X^3$$

et que pour le titane et l'étain on peut le formuler par le symbole

$$RX^2.$$

Mais cette stabilité plus ou moins grande de tel groupement n'est évidemment relative qu'aux circonstances particulières que l'on considère. Dès lors toutes les fois qu'on placera dans une circonstance déterminée les différents composés que tel corps est susceptible d'engendrer, ceux-ci seront constamment ramenés à cette forme particulière qui seule est possible dans ces conditions. Chacun sait, par exemple, que de toutes les combinaisons que le phosphore peut contracter avec l'oxygène, la plus stable est l'acide phosphorique. On peut bien sous des influences spéciales unir le phosphore avec d'autres proportions de ce gaz, mais ces divers composés convergeront tous sous l'action de températures élevées vers ce groupement. Tant donc que le phosphore ne se sera pas assimilé la proportion d'oxygène nécessaire à sa transformation en acide phosphorique, on pourra lui en ajouter de nouvelles quantités. Il y a plus : on pourra mettre à la place d'une portion de cet oxygène, d'autres corps simples tels que du chlore, du soufre, etc., de manière à produire les composés connus sous les noms de chloroxyde, chlorosulfure de phosphore, appartenant comme l'acide

phosphorique au groupement

$$Ph X^5.$$

Lors donc qu'on met en présence deux corps simples, susceptibles de s'unir directement dans des conditions bien définies, il existe pour ces corps un état de saturation qui présente un équilibre qu'il est impossible de dépasser. Tant que cet état d'équilibre n'est pas atteint, on peut ajouter au premier corps une nouvelle proportion du second, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive à ce terme de saturation. Or il est certain corps qui, en s'unissant à tel autre, donne des produits qui ont une tendance de combinaison tout aussi grande et quelquefois même plus énergique que le corps simple lui-même. Tels sont l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, etc., qui non-seulement peuvent absorber de nouvelles quantités d'oxygène avec plus de facilité que le carbone et le soufre eux-mêmes, mais qui de plus peuvent former avec le chlore, avec l'iode, etc., des composés correspondant à ceux qui sont au maximum d'oxygénation. Ces groupements, qu'on peut séparer intacts des combinaisons qu'ils ont contractées, et qui par suite présentent toutes les allures de véritables corps simples, sont désignés sous le nom de *radicaux*. On conçoit la sensation que dut produire la découverte du cyanogène qui, toutes les fois qu'il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, présente des caractères entièrement comparables à ceux du chlore, à tel point que l'histoire des cyanures est calquée sur celle des chlorures. Or nous pouvons aujourd'hui nous rendre facilement compte des fonctions du cyanogène en partant des combinaisons de l'azote.

Tout composé peut être considéré comme un système moléculaire en équilibre dans lequel les atomes sont attirés les uns vers les autres en vertu d'affinités plus ou moins puissantes. Remplace-t-on un ou plusieurs atomes d'un des éléments de la combinaison par un nombre égal d'atomes

d'une autre substance, on obtient de nouveaux composés qui présentent tous le même groupement mécanique que le produit primitif, mais dont l'état d'équilibre variera dans des limites très-étendues, suivant que les attractions réciproques des corps qui constituent la nouvelle substance seront plus ou moins énergiques que celles des corps primitifs. C'est ainsi que l'ammoniaque peut échanger tout ou partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de l'iode, du carbone, de l'éthyle, des métaux, etc., pour former des composés appartenant au même système, mais présentant les états d'équilibre les plus variables.

L'ammoniaque résistant parfaitement à la température du rouge sombre, on s'explique facilement comment le chlorure d'azote se détruit à des températures bien inférieures à celle de l'ébullition de l'eau, l'affinité mutuelle du chlore et de l'azote étant incomparablement plus faible que celle qui sollicite l'azote à s'unir à l'hydrogène.

Si maintenant nous faisons sortir du groupement primitif un atome sans remplacement, et si la nouvelle combinaison qui résulte de cette soustraction présente une certaine stabilité, celle-ci pourra fixer de nouveau l'atome de la substance éliminée pour reproduire le corps primitif ou de tout autre corps simple pour engendrer des composés du même type, jouant alors le rôle de radical. C'est ainsi que si nous faisons agir le charbon sur l'ammoniaque à la température rouge, nous remplacerons 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes de carbone pour donner naissance à l'acide cyanhydrique composé du même type que l'ammoniaque. Celui-ci, par sa réaction sur l'oxyde de mercure, donne du cyanure de mercure, corps qui présente avec lui la plus parfaite analogie, puis si nous soustrayons la molécule de mercure, il reste le composé

$$AzC^2,$$

qui pour rentrer dans le type ammoniaque devra fixer les

différents corps simples jouant tantôt à leur égard le rôle d'élément électropositif, et tantôt le rôle d'élément électronégatif. Si le cyanogène simule ainsi de la manière la plus complète les caractères d'un véritable corps simple, cela tient donc d'une part à sa stabilité considérable et de l'autre à sa tendance à passer à des combinaisons au maximum de saturation en s'assimilant une molécule de divers corps simples pour rentrer dans le type ammoniaque d'où on l'a fait dériver.

Lorsque le méthyle, l'éthyle, l'amyle, etc., s'accouplent à certains corps simples, ils engendrent des produits dont l'affinité pour l'oxygène, le chlore, etc., dépasse de beaucoup celle du corps simple pour ces substances; c'est ainsi que le zinc qui n'absorbe que lentement l'oxygène atmosphérique et qui n'agit pas sur l'eau pure à la température ordinaire, opère avec une violence extrême la décomposition de ce liquide lorsqu'il est uni soit au méthyle, soit à l'éthyle, la molécule du composé se scindant sous l'influence de cette action énergique en zinc qui s'unit à l'oxygène, et en méthyle ou éthyle qui se portent sur l'hydrogène pour donner naissance à des hydrures. Il en est de même en ce qui concerne le magnésium et l'aluminium, et à plus forte raison à l'égard de métaux plus électropositifs, tels que le potassium et le sodium.

Les métaux plus électronégatifs que le zinc, tels que l'étain, le plomb, le mercure, qui, de même que les précédents, peuvent s'accoupler aux radicaux alcooliques, forment comme eux des composés qui sont encore doués d'une grande affinité pour l'oxygène, le chlore, etc.; mais ces affinités étant moins énergiques, il arrivera nécessairement ou que, le terme de la saturation étant atteint, la combinaison se comportera comme une substance inerte à l'égard de ces corps, ou que, la saturation n'étant pas satisfaite, il y aura simple union de ces corps.

Les composés du méthyle ou de l'éthyle avec le métal

pouvant en outre dans ces circonstances se séparer parfaitement intacts de leurs nouvelles combinaisons, joueront nécessairement le rôle de substances élémentaires. Les propriétés si curieuses de ces éthylures et méthylures métalliques qui se comportent à la manière de véritables métaux plus électropositifs que les métaux simples qu'ils renferment, ont fait naître dans l'esprit des doutes fort légitimes sur la simplicité des métaux eux-mêmes, encore bien que jusqu'à présent la science n'ait point enregistré le plus léger fait qui permette de donner le moindre corps à cette hypothèse.

Le méthyle ou l'éthyle s'accouplent-ils aux corps électronégatifs qui occupent la tête de la série des corps simples (oxygène, chlore, brome, iode, etc.), il en résulte des composés très-stables et doués d'une neutralité parfaite; à mesure qu'on descend l'échelle et qu'on marche vers le potassium qui en forme le dernier échelon, on obtient des composés de moins en moins stables et doués d'affinités tellement énergiques pour ceux qui en occupent l'extrémité supérieure, qu'il y a dislocation de la molécule et formation de produits très-simples et très-stables.

Pour les corps intermédiaires on obtient des composés doués pour (l'oxygène, le chlore, l'iode, etc.) d'affinités très-énergiques, qui peuvent entrer directement dans les combinaisons et en ressortir parfaitement intacts, jouant ainsi le rôle de véritables radicaux, à moins toutefois que la proportion de méthyle ou d'éthyle qui fait partie de ces composés, ne représente le terme de saturation, cas auquel la nouvelle molécule est inapte à contracter des combinaisons.

Lorsqu'un corps simple forme avec divers autres corps simples plusieurs composés dont le terme à saturation est représenté par la formule

$$AB^x$$

(x étant un nombre entier fort simple), l'expérience dé-

montre qu'on peut former avec ce corps simple et les divers radicaux alcooliques (méthyle, éthyle, etc.) des composés à différents états de saturation. Tant que le nombre de molécules du radical alcoolique qui entre dans la combinaison est inférieur à x, le nouveau composé formé peut se combiner à l'oxygène, au chlore, etc., et fonctionner à la manière d'un véritable radical. L'expérience apprend pareillement qu'à mesure que le nombre des équivalents du radical alcoolique qui s'accouple à A va en augmentant, le composé qui en résulte est doué d'affinités de plus en plus énergiques pour l'oxygène, le chlore, l'iode, etc., les composés oxygénés d'acides ou de neutres qu'ils étaient primitivement marchant vers l'alcalinité de la manière la plus prononcée. L'arsenic nous offre à cet égard un exemple des plus frappants et des plus instructifs. Ce corps tend en effet à former les deux groupements principaux :

$$AsX^3$$

et

$$AsX^5.$$

Nous pourrons donc former avec l'arsenic et le méthyle en maximum cinq corps définis, le dernier étant incapable d'engendrer de nouvelles combinaisons puisqu'il est à saturation. Or les expériences de M. Bunsen, de M. Baeyer, de M. Landolt, les miennes propres démontrent qu'on peut réaliser avec l'arsenic et le méthyle les quatre composés

$$AsMe,\quad AsMe^2,\quad AsMe^3,\quad AsMe^4.$$

Si nous mettons ces divers composés en présence d'un excès d'oxygène de façon à obtenir des combinaisons à saturation, nous aurons

$$AsMeO^4,$$
$$AsMe^2O^3,$$
$$AsMe^3O^2,$$
$$AsMe^4O,$$

qui forment avec l'eau les composés suivants :

$AsMeO^4$,	$2HO$,	acide bibasique,
$AsMe^2O^3$,	HO,	acide monobasique,
$AsMe^3O^2$,		corps indifférent,
$AsMe^4O$,	HO,	base énergique comparable à la potasse et à la soude.

La combinaison oxygénée qui occupe le terme supérieur présentant les caractères d'un acide très-énergique, on voit que le dernier possède une alcalinité telle, qu'il peut rivaliser avec les bases les plus puissantes.

L'azote, de même que l'arsenic, est susceptible de donner naissance à cinq groupements parfaitement définis qu'on peut formuler de la manière suivante :

AzX,

AzX^2,

AzX^3,

AzX^4

et

AzX^5.

On peut réaliser avec l'oxygène ces cinq groupements qui présentent tous un très-grand intérêt et dont le plus remarquable, tant au point de vue de la théorie qu'à celui des applications, est le terme à saturation AzO^5. Remplace-t-on dans ces composés une partie de l'oxygène qu'ils renferment par des quantités équivalentes de chlore, on obtient les acides chloronitreux et chloronitrique dont la constitution, comparable à celle du chloroxyde de phosphore, de l'acide chlorosulfurique, correspond parfaitement à celles des acides azoteux et hypoazotique d'où ils dérivent.

Contrairement à ce qu'on observe avec l'oxygène, on n'a pu jusqu'à présent isoler qu'une seule combinaison de l'azote avec l'hydrogène. Celle-ci, bien connue de tout le monde sous le nom d'ammoniaque, et dont la composition est ex-

primée par la formule

$$Az\ H^3,$$

correspond au groupement

$$Az\ X^3,$$

ce composé remarquable pouvant échanger un ou plusieurs équivalents d'hydrogène contre un nombre égal de molécules élémentaires ou de groupements plus ou moins complexes. L'ammoniaque, étant douée de propriétés basiques, engendrera par ces substitutions des bases, si l'on remplace tout ou partie de son hydrogène par des corps doués de fonctions chimiques analogues, tandis qu'elle pourra produire des corps neutres et même des acides si l'on remplace cet hydrogène par des corps dont les fonctions chimiques sont opposées. Lorsque le corps qui se substitue à l'hydrogène est du méthyle, de l'éthyle, de l'amyle, du phényle, etc., par exemple, on obtient des produits qui présentent non-seulement le parallélisme de composition le plus complet, mais dont les caractères chimiques se confondent tellement avec ceux de l'ammoniaque, que l'histoire de ces composés si variés se déduit de celle de cette substance elle-même ; ce qu'on conçoit sans peine, les fonctions chimiques de ces carbures d'hydrogène se rapprochant beaucoup de celles de l'hydrogène, et ce qu'il y a de fort digne d'attention ici, c'est que l'alcalinité de ces corps s'accroît avec le nombre des équivalents de méthyle, d'éthyle, etc., qui se sont substitués. Ces résultats deviennent bien plus frappants encore si l'on considère les composés résultant de semblables substitutions opérées dans l'hydrogène phosphoré.

La triméthylphosphine

$$Ph\ Me^3,$$

et la triéthylphosphine

$$Ph\ E^3,$$

jouissent en effet de la propriété de se combiner avec les divers acides, ce qu'on n'observe pas à l'égard de l'hydrogène phosphoré qui ne s'unit qu'à l'acide iodhydrique et dont la combinaison est tellement instable, que le contact de l'eau suffit pour la détruire.

Si jusqu'à présent on n'a pu réaliser entre l'azote et l'hydrogène aucun composé correspondant à l'acide azotique et par conséquent de la forme

$$Az\,H^5,$$

on en connaît du moins un grand nombre qu'on peut considérer comme se rapportant à ce type et qui sont compris dans la formule générale

$$Az\,H^4\,Y.$$

C'est ainsi que le gaz ammoniac sec à la manière d'un grand nombre de carbures d'hydrogène s'unit directement volume à volume aux gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, etc., pour former des composés qui rentrent dans la formule précédente, savoir :

$$Az\,H^4\,Cl, \quad Az\,H^4\,Br, \quad Az\,H^4\,I,$$

composés dans lesquels quelques chimistes admettent avec Ampère l'existence du radical AzH^4, radical qu'on n'a pu jusqu'à présent se procurer à l'état de liberté malgré toutes les tentatives qu'on a faites, et dont on ne saurait admettre la formation dans le contact de l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, la faible tendance qu'a l'ammoniaque à s'unir à l'hydrogène ne pouvant raisonnablement détruire l'affinité si puissante du chlore pour ce gaz. Il est beaucoup plus simple d'admettre que la réunion des deux corps mis en présence produit un groupement particulier qui se rapporte au type

$$Az\,X^5,$$

qui pour l'azote paraît être le terme de saturation des combinaisons qu'il est susceptible de former.

Il en est de même à l'égard des dérivés de l'ammoniaque connus sous les noms de triméthyliaque, triéthyliaque et triamyliaque,

$$Az\,Me^3, \quad Az\,E^3, \quad Az\,Amy^3,$$

qui peuvent fixer

$$Me\,Cl, \quad E\,Cl, \quad Amy\,Cl,$$

pour former des composés du même ordre dans lesquels il faudrait sans raisons plus sérieuses admettre l'existence de nouveaux radicaux dérivés de l'ammonium, radicaux qui jusqu'à présent n'ont pas plus été isolés que l'ammonium lui-même. N'est-il pas plus simple d'admettre que l'azote, ainsi que ses congénères, est susceptible de former diverses combinaisons définies dont le terme à saturation est de la forme

$$Az\,X^5.$$

Tant qu'on n'a pas atteint ce terme on peut ajouter au produit que l'on considère un ou plusieurs équivalents de la même substance ou de substances de nature différente jusqu'à ce qu'on y soit parvenu. Si le terme que l'on considère jouit de la faculté de fixer certains corps pour former des combinaisons définies et s'en séparer intact sous certaines influences, ce composé se comportera comme un véritable corps simple, il y aura là des analogies fort dignes d'intérêt et qui méritent une étude sérieuse, mais qui résident, il faut l'avouer, beaucoup plus dans la forme que dans le fond, ce qui ne constitue pas évidemment une raison suffisante pour les assimiler l'un à l'autre.

En supposant qu'on isole un jour le terme $Az H^4$, ce qui ne présente rien d'invraisemblable, il est plus que probable qu'à la manière du méthyle et de l'éthyle il fournirait, sous l'influence du chlore et du brome, des produits de substitu-

tion, et non des chlorures ou des bromures à la manière du potassium et du sodium. Si l'ammoniaque ne fixe pas directement 2 équivalents d'oxygène, de chlore, de brome, etc., pour former des composés qui rentrent dans le groupement précédent, et s'il en est de même de ses dérivés

$$AzMe^3, \quad AzE^3, \quad AzAmy^3,$$

cela tient, d'une part, à la grande alcalinité de ces produits, à la très-grande affinité du chlore et du brome pour l'hydrogène et aux faibles tendances de l'azote à la combinaison. Il n'en est pas de même pour les composés correspondants du phosphore et de l'arsenic, les produits

$$PhMe^3, \quad PhE^3,$$
$$AsMe^3, \quad AsE^3,$$

sont en effet susceptibles d'absorber 2 équivalents d'oxygène, de soufre ou de chlore; de là les différences que l'on observe entre l'azote et ses congénères, bien que ces corps soient liés par des analogies très-étroites.

Les métaux formant avec l'oxygène, le chlore, le soufre, etc., des combinaisons définies, on pouvait supposer avec raison que ces mêmes corps pourraient former des composés semblables avec le méthyle, l'éthyle, etc. On connaît par les belles recherches de M. Franckland le méthylure et l'éthylure de zinc, composés appartenant au groupement

$$ZnX,$$

qui sont devenus la source de réactions pleines d'intérêt. Les travaux plus récents de M. Vanklyn nous ont appris que les métaux alcalins pouvaient également former des combinaisons analogues; mais celles-ci sont tellement instables, que jusqu'à présent on ne les connaît qu'unies au méthylure et à l'éthylure de zinc. Mis en présence de l'eau, tous ces produits en opèrent la décomposition im-

médiate en produisant des oxydes et des hydrures de méthyle et d'éthyle, résultat facile à comprendre si l'on songe que ces divers produits représentent des composés à saturation, renfermant des éléments doués d'affinités énergiques pour les principes constituants de ce liquide et par conséquent fort aptes à en amener la destruction tout en se décomposant eux-mêmes. L'éthylure de zinc, pas plus que les éthylures alcalins, ne sauraient fonctionner comme des radicaux, puisqu'ils représentent le groupement le plus stable que ces métaux soient susceptibles de former.

Il était intéressant de rechercher si tous les métaux sont susceptibles de former des combinaisons semblables. Je me suis assuré qu'un grand nombre jouissent de la propriété de réagir en vases clos sur les iodures de méthyle et d'éthyle à des températures qui varient entre 120 et 200 degrés. Dans certaines circonstances, on obtient des éthylures libres, tel est le cas du magnésium ; dans d'autres, et notamment avec l'étain, on obtient tantôt des éthylures, tantôt des combinaisons de ces produits avec l'iode. Dans le cours de ce travail, j'ai pu vérifier l'exactitude de la plupart des faits annoncés par mes devanciers, j'ai eu le bonheur d'enregistrer quelques faits nouveaux, et je me suis surtout efforcé de rattacher la constitution de ces composés, si curieux dans leur forme, aux combinaisons si bien connues que ces métaux forment avec l'oxygène, le chlore et leurs analogues.

ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

Magnéséthyle.

Le magnésium, comme le zinc, auquel il ressemble sous tant de rapports, ne paraissant susceptible de former qu'un seul groupement stable de la forme

$$MgX,$$

ne devait évidemment contracter avec le méthyle et l'éthyle qu'une seule combinaison : c'est ce que l'expérience est venue vérifier de la manière la plus complète.

Place-t-on de la limaille de magnésium dans un long tube de verre de petit diamètre et à parois très-résistantes, fermé à une de ses extrémités, et verse-t-on sur le métal quelques centimètres cubes d'iodure d'éthyle, il se produit aussitôt une vive réaction qui se manifeste par une notable élévation de température. Au moyen d'affusions d'eau froide, on modère l'action, et, dès que le tube a repris la température ambiante, on le ferme à la lampe, puis on l'introduit dans un bain d'huile, qu'on chauffe entre 120 et 130 degrés en le maintenant pendant quelques heures entre ces limites de température. On trouve alors dans le tube une masse blanche solide qui renferme tout à la fois de l'iodure de magnésium, de l'iodure d'éthyle qui n'a pas éprouvé d'altération, et finalement un liquide incolore très-odorant, très-volatile, possédant une odeur alliacée, qui s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette.

Pour extraire cette substance du produit brut retiré des tubes, on introduit ce dernier dans une petite cornue préalablement remplie d'un gaz inerte, tel que l'hydrogène, et l'on chauffe modérément. L'iodure d'éthyle passe alors à la distillation avec la nouvelle substance, tandis que l'iodure terreux reste comme résidu. Des rectifications ménagées, opérées sur le liquide brut qui s'est condensé dans le récipient, permettent de séparer le produit inflammable de l'excès d'éther iodhydrique. L'analyse de ce liquide m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},460$ de matière m'ont donné 0,473 d'eau et 0,920 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

				Théorie.
Carbone......	54,54	C^4.....	24	58,53
Hydrogène....	11,42	H^5....	5	12,19
Magnésium....	»	Mg....	12	29,28
			41	100,00

Le défaut de carbone et d'hydrogène qu'on observe dans cette analyse tient à la présence d'une petite quantité d'éther iodhydrique inaltéré, dont il est presque impossible de priver complétement ce produit, à moins d'opérer sur des quantités de matières plus considérables que je n'ai pu le faire, n'ayant eu que quelques grammes de magnésium à ma disposition. J'ai néanmoins redistillé le liquide précédent dans un courant de gaz hydrogène en rejetant les premières parties.

0^{gr},392 de ce nouvel échantillon m'ont donné 0,406 d'eau et d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone............	55,20
Hydrogène..........	11,50
Magnésium..........	»

Ici, comme dans l'analyse relatée plus haut, le carbone et l'hydrogène se trouvent encore en défaut; mais la manière dont ce produit se comporte avec l'eau, son mode de production et les analogies si manifestes qu'il présente avec le zinc-éthyle, ne peuvent laisser aucun doute sur sa véritable formule. C'est le correspondant de l'oxyde de magnésium, dans lequel l'éthyle remplace l'oxygène.

L'iodure de méthyle se comporte avec le magnésium exactement de la même manière que l'iodure d'éthyle; l'attaque est vive ; il y a dégagement de chaleur, et l'on observe ici comme précédemment la formation d'une matière blanche que la distillation sépare en iodure de méthyle

intact et en un liquide mobile très-odorant, inflammable à l'air et décomposant l'eau subitement, avec dégagement d'un gaz, qui n'est autre que le gaz des marais ; il se sépare en outre des flocons de magnésie.

Dans l'action réciproque du magnésium et de l'iodure d'éthyle, il y a production d'une grande quantité de gaz. Ceux-ci sont partiellement absorbés par le brome avec formation de liqueur des Hollandais bromée. La portion sur laquelle le brome n'agit pas se liquéfie, du moins partiellement, sous l'influence du froid produit par un mélange de glace en poudre et de chlorure de calcium cristallisé, ce qui, d'après les observations de M. Franckland, semble bien indiquer la présence du carbure d'hydrogène

$$C^8 H^{10}.$$

L'action du magnésium sur l'iodure d'éthyle est donc entièrement comparable à celle que le zinc exerce sur cet éther, et peut se formuler d'une manière semblable :

$$C^4 H^5 I + 2 Mg = C^4 H^5 Mg + I Mg,$$
$$2 (C^4 H^5 I) + 2 Mg = 2 Mg I + C^8 H^{10},$$
$$C^8 H^{10} = C^4 H^4 + C^4 H^6.$$

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

Aluminéthyle.

L'aluminium n'exerce à froid aucune action sur l'iodure d'éthyle ; à la température de 100 degrés, l'attaque devient très-manifeste ; en maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à 130 degrés dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète. Des vapeurs blanches très-épaisses se manifestent au début, le métal disparaît graduellement, et l'on obtient finalement un liquide visqueux qui répand à l'air des fumées abondantes. J'ai réuni le contenu des tubes dans une cornue remplie d'hydrogène, et je l'ai soumis à la distillation. Le liquide qui se condense dans le ré-

cipient est incolore et possède une odeur pénétrante et désagréable qui présente quelque analogie avec l'essence de térébenthine altérée. Il fume fortement à l'air et décompose l'eau d'une manière subite avec une véritable explosion en produisant de l'alumine et de l'acide iodhydrique, ainsi qu'un gaz inflammable qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Il bout entre 340 et 350 degrés.

Ce composé renferme tout à la fois de l'aluminium, de l'iode, ainsi que du carbone et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'éthyle.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $1^{gr},123$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,294 d'eau et 0,593 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},831$ de même produit m'ont donné 1,118 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},987$ de même produit m'ont donné 0,195 d'alumine.

IV. $0^{gr},814$ d'une seconde préparation m'ont donné 0,217 d'eau et 0,431 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},980$ du même produit m'ont donné 1,317 d'iodure d'argent.

VI. $0^{gr},582$ du même produit m'ont donné 0,785 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	14,29	»	»	14,43	»	»
Hydrogène.	2,92	»	»	2,97	»	»
Aluminium.	»	»	10,53	»	»	»
Iode......	»	73,21	»	»	72,58	72,87

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{15}Al^4I^3 = Al^2I^3, Al^2(C^4H^5)^3.$$

En effet, on a

C^{12}	72,0	13,78
H^{15}	15,0	2,86
Al^{4}	54,4	10,38
I^{3}	381,0	72,98
	522,4	100,00

Lorsqu'on laisse tomber ce liquide goutte à goutte dans un flacon de chlore ou d'oxygène, il s'enflamme immédiatement et brûle avec une flamme violette.

Cette combinaison appartient au même type que l'alumine, on peut la considérer comme formée d'un équivalent d'iodure d'aluminium avec 1 équivalent d'aluminéthyle.

Le zinc-éthyle l'attaque vivement; il se forme de l'iodure de zinc ainsi qu'un liquide très-inflammable qui probablement est l'*aluminéthyle*.

L'iodure de méthyle se comporte à l'égard de l'aluminium de même que l'iodure d'éthyle; on obtient un liquide incolore renfermant tout à la fois de l'aluminium, de l'iode, et les éléments du méthyle. De même que son homologue éthylé, ce produit brûle à l'air et décompose l'eau d'une manière subite en donnant naissance à de l'hydrure de méthyle.

Le glucinium attaque profondément l'iodure d'éthyle lorsqu'on le chauffe avec ce liquide dans des tubes scellés à la lampe. On obtient dans ces circonstances un produit solide qui fournit à la distillation un liquide jouissant de la propriété de décomposer l'eau subitement avec dégagement d'un gaz inflammable; ce mode d'action paraît analogue à celui de l'aluminium, je n'ai pu malheureusement l'étudier faute d'une quantité suffisante de matière.

ACTION DE L'ÉTAIN PUR SUR L'IODURE D'ÉTHYLE.

Stannéthyles.

L'étain en feuilles est rapidement attaqué par l'éther iodhydrique dans des tubes scellés à la lampe à une tempé-

rature de 140 à 150 degrés. La réaction s'accomplit déjà même au bain d'eau bouillante; mais dans ces circonstances elle exige un temps fort considérable pour être complète. Elle s'effectue pareillement, à la température ordinaire, sous l'influence de la radiation solaire, ainsi que l'a constaté M. Franckland.

Lorsqu'on chauffe les matières au bain d'huile à la température de 150 degrés, en employant $2\frac{1}{2}$ à 3 parties d'iodure d'éthyle pour 1 d'étain, la réaction est complète au bout de vingt à trente heures au plus. On trouve alors dans les tubes refroidis deux sortes de produits, savoir : une matière blanche cristallisée en longues aiguilles douées de beaucoup d'éclat et un liquide jaunâtre très-mobile; quant à l'étain, il a complétement disparu. On sépare le liquide des cristaux en inclinant légèrement les tubes au-dessus d'un verre à pied, dans lequel il s'écoule; puis finalement on les renverse entièrement, afin d'en extraire les dernières gouttes. Ce liquide, abandonné à lui-même, ne tarde pas à laisser déposer de magnifiques cristaux qui sont identiques aux précédents; on les égoutte avec soin, puis on les ajoute à ces derniers. Lorsque le liquide ne laisse plus déposer de cristaux, on le distille avec précaution dans une cornue de verre munie d'un thermomètre.

Le liquide commence à bouillir vers 72 à 75 degrés; c'est de l'éther iodhydrique inaltéré. Le thermomètre s'élève bientôt jusqu'à 230 degrés, et s'y fixe un instant. Il passe à cette température un liquide ambré doué d'une odeur très-irritante; puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 245 degrés. La température se fixe alors et reste constante à partir de ce moment. Le produit recueilli dans le récipient à partir de ce terme se concrète entièrement par le refroidissement en une masse blanche formée d'aiguilles entrecroisées. Quant au résidu cristallin rougeâtre qui reste en très-faible proportion dans la cornue, ce n'est autre chose que de l'iodure d'étain.

Les cristaux extraits des tubes et ceux qui se sont déposés du liquide se dissolvent en très-grande quantité dans l'alcool ordinaire, surtout à chaud, et s'en séparent par l'évaporation sous la forme de beaux prismes incolores, très-friables, et qui sont complétement dépourvus d'odeur lorsqu'ils ont été comprimés dans des doubles de papier buvard et recristallisés, tandis que lorsqu'ils sont imprégnés de la matière huileuse, ils possèdent cette odeur piquante de raifort qui prend à la gorge et provoque le larmoiement. Ces cristaux fondent à 42 degrés en un liquide incolore et très-limpide, qui bout régulièrement entre 245 et 246 degrés.

L'éther, même froid, dissout ces cristaux avec facilité.

Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent en proportion notable dans ce liquide à la température de l'ébullition. Une dissolution alcoolique de ces cristaux est immédiatement décomposée par les sulfate, azotate, acétate, etc., d'argent avec formation d'iodure d'argent et de sels correspondants d'oxyde de stannéthyle qui cristallisent avec facilité.

L'ammoniaque décompose la dissolution alcoolique des cristaux précédents et donne un précipité blanc amorphe d'oxyde de stannéthyle qui ne se rédissout pas dans un excès de réactif.

L'acide oxalique et les oxalates forment des précipités blancs dans une dissolution alcoolique de ces cristaux.

Cette même dissolution alcoolique est décomposée par le cyanure d'argent, il se forme de l'iodure d'argent ainsi qu'un iodocyanure de stannéthyle qui reste dissous dans l'alcool et s'en sépare par l'évaporation sous la forme de croûtes d'apparence cristalline.

Lorsqu'on chauffe l'iodure de stannéthyle dans des tubes scellés à la lampe avec environ son poids d'iode, il est décomposé d'une manière complète, de l'iodure rouge d'étain prend naissance, en même temps qu'il se forme de l'éther iodhydrique.

C'est ce qu'exprime l'équation

$$C^4H^5SnI + 2I = SnI^2 + C^4H^5I.$$

L'analyse des cristaux prismatiques incolores retirés des tubes et purifiés par plusieurs cristallisations m'a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},600 d'un premier échantillon m'ont donné 0,134 d'eau et 0,239 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},400 du même échantillon m'ont donné 0,438 d'iodure d'argent.

III. 0^{gr},410 du même produit m'ont donné 0,448 d'iodure d'argent.

IV. 0^{gr},751 d'un second échantillon m'ont donné 0,165 d'eau et 0,302 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},700 du même produit cristallisé en prismes d'une grande beauté m'ont donné 0,765 d'iodure d'argent.

VI. 0^{ge},500 d'un troisième échantillon m'ont donné 0,546 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone....	10,86	»	»	10,96	»	»
Hydrogène..	2,47	»	»	2,44	»	»
Iode.......	»	59,17	59,02	»	59,00	59,01
Etain......	»	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^4H^5SnI.$$

En effet, on a

C^4................	24,0	11,16
H^5................	5,0	2,32
Sn................	59,0	27,45
I.	127,0	59,07
	215,0	[illegible]

Il s'est donc formé dans l'action réciproque de l'étain et de l'iodure d'éthyle, l'iodure cristallisé d'un radical ternaire renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'étain que je désignerai sous le nom de stannéthyle, radical qui peut être éliminé par l'intervention de métaux plus électropositifs.

Action d'une série d'alliages d'étain et de sodium sur l'iodure d'éthyle.

Après avoir examiné l'action de l'étain pur sur l'iodure d'éthyle en vases clos sous l'influence d'une température qui ne dépasse pas 150 degrés, je me suis proposé d'étudier l'action d'une série d'alliages d'étain et de sodium sur ce même produit, sachant, d'après les expériences de M. Wurtz, que le sodium pur dédouble l'iodure d'éthyle en iodure alcalin et en un carbure d'hydrogène

$$C^8H^{10},$$

que l'on considère fort improprement comme le radical des combinaisons éthérées dérivées de l'alcool et qu'on désigne sous le nom d'*éthyle*. Connaissant ainsi le mode d'action des deux métaux pris séparément, il était intéressant de rechercher comment se comporteraient leurs alliages, en faisant varier les proportions respectives des métaux qui les constituent dans des limites fort étendues.

J'ai commencé par composer un premier alliage formé de 98 parties d'étain et de 2 parties de sodium. Cet alliage possède une certaine malléabilité, néanmoins il se brise sous les coups fréquemment répétés du pilon ou du marteau. Ce dernier, réduit en fragments, ne s'échauffe pas par son contact avec l'iodure d'éthyle, et ne paraît rien produire à froid. Vers 115 à 120 degrés l'attaque se fait très-bien en vases clos, à 130 degrés elle est complète en vingt ou vingt-cinq heures. On obtient comme avec l'étain pur une forte proportion d'iodure de stannéthyle cristallisé, mais on observe dans cette circonstance la production d'une plus

grande quantité de l'huile irritante à odeur de moutarde qui ne se forme qu'en très-faible proportion avec l'étain pur et sur laquelle nous reviendrons plus loin. Non-seulement j'ai constaté dans le produit cristallisé tous les caractères de l'iodure de stannéthyle, mais j'ai de plus établi l'identité de ces deux produits au moyen de l'analyse, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection des nombres suivants :

I. $0^{gr},814$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,179 d'eau et 0,328 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},380$ du même produit m'ont donné 0,414 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},400$ d'un second échantillon m'ont donné 0,436 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone....	10,98	»	»	C^4....	24	11,16
Hydrogène..	2,45	»	»	H^5....	5	2,32
Iode.......	»	58,87	58,92	I.....	127	59,07
				Sn....	59	27,45
					215	100,00

Un alliage formé de 95 parties d'étain et de 5 de sodium qu'on peut déjà facilement réduire en poudre sous le pilon, n'est pas attaqué d'une manière immédiate, à froid, par l'iodure d'éthyle, mais par un contact prolongé l'alliage s'altère ; l'altération devient beaucoup plus rapide si l'on chauffe le tube qui renferme le mélange à 100 degrés au bain-marie. A 130 degrés l'attaque est complète en quelques heures ; il se forme encore ici de l'iodure de stannéthyle cristallisé, mais la production de l'huile volatile à odeur de moutarde s'est considérablement accrue.

Les analyses suivantes démontrent d'une manière bien évidente l'identité de la matière cristallisée avec l'iodure de stannéthyle.

I. $0^{gr},850$ de matière ont donné 0,184 d'eau et 0,349 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},366$ de matière m'ont donné 0,400 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent les nombres

	I.	II.
Carbone...........	11,19	»
Hydrogène.........	2,40	»
Iode..............	»	59,02

qui s'accordent parfaitement avec la composition de l'iodure de stannéthyle.

Le liquide huileux à odeur de moutarde rectifié soigneusement m'a donné deux produits, savoir : un liquide limpide incolore, d'une odeur éthérée, bouillant vers 75 degrés, un liquide très-odorant bouillant entre 230 et 240 degrés, et finalement des cristaux d'iodure de stannéthyle. Je n'ai pas tenté l'analyse de la portion bouillant vers 75 degrés, toutes ses propriétés démontrant que c'était de l'éther iodhydrique. Quant au liquide volatil à odeur irritante, après deux ou trois rectifications, son point d'ébullition se fixe entre 234 et 236 degrés. C'est un produit parfaitement défini dont l'analyse m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},589$ de matière m'ont donné 0,243 d'eau et 0,458 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},533$ du même produit m'ont donné 0,376 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},600$ du même produit m'ont donné 0,425 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone..........	21,17	»	»
Hydrogène........	4,57	»	»
Iode..............	»	38,14	38,32

et s'accordent avec la formule

$$(C^4H^5)^3Sn^2I.$$

En effet, on a

C^{12}.............	72	21,68
H^{15}.............	15	4,52
Sn^2............	118	35,55
I..............	127	38,25
	332	100,00

Ce liquide est donc l'iodure d'un nouveau radical correspondant à l'oxyde

$$Sn^2O^3,$$

et représenté par la formule

$$Sn^2E^3.$$

Je reviendrai plus loin sur les propriétés détaillées de ce corps et sur les modifications qu'il éprouve de la part des réactifs.

Un alliage formé de 92 parties d'étain et de 8 de sodium, qui se réduit facilement en poudre sous le pilon, ne s'attaque pas encore immédiatement par l'iodure d'éthyle. Mais au bout de quelques minutes il se développe de la chaleur, et l'odeur si pénétrante de l'iodure de sesquistannéthyle se manifeste. Lorsque le mélange des matières a été complétement refroidi, je l'ai introduit dans des tubes de verre épais que j'ai scellés à la lampe et que j'ai chauffés pendant vingt-quatre heures à la température de 140 degrés.

Deux tubes ayant été brisés, il ne s'est dégagé qu'une quantité de gaz insignifiante; le troisième, quoique placé dans les mêmes circonstances, a volé en éclats. On a mis à part le liquide contenu dans les tubes, auquel on a ajouté le traitement du résidu par l'éther. La liqueur éthérée, soumise à l'évaporation au bain-marie, a laissé finalement

un liquide limpide de couleur ambrée. Ce liquide, soumis à la rectification, commence à bouillir vers 200 degrés; la majeure partie distille entre 235 et 245 degrés. Cette dernière portion a laissé déposer des cristaux qui, comprimés entre des doubles de papier buvard et purifiés par deux ou trois cristallisations, se présentent sous la forme de prismes incolores, inodores, doués de beaucoup d'éclat, fusibles et bouillant régulièrement entre 245 et 248 degrés. Ce produit, qui présente tous les caractères extérieurs de l'iodure de stannéthyle, donne, en outre, les résultats suivants à l'analyse :

I. $0^{gr},500$ de produit m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,112 d'eau et 0,203 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},420$ du même produit m'ont donné 0,459 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},452$ du même produit m'ont donné 0,495 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone........	11,03	»	»
Hydrogène......	2,48	»	»
Iode...........	»	59,05	59,17

et démontrent nettement que cette substance n'est autre encore que de l'iodure de stannéthyle.

Quant au produit liquide qui bout vers 200 degrés et qui se forme abondamment dans cette circonstance, je l'ai soumis à une nouvelle rectification, en ayant soin de recueillir ce qui passe entre 235 et 238 degrés. L'odeur, le point d'ébullition et les caractères extérieurs de cette substance démontrent suffisamment que c'est l'iodure de sesquistannéthyle. Afin néanmoins de ne conserver aucun doute, j'ai soumis ce produit à l'analyse; elle m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,205 d'eau et 0,396 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},670$ du même produit m'ont donné $0^{gr},473$ d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.........	21,54	»
Hydrogène......	4,55	»
Iode............	»	38,09

Un alliage formé de 90 parties d'étain et de 10 parties de sodium est vivement attaqué, même à froid, par l'éther iodhydrique, et l'on observe, comme précédemment, la formation du liquide volatil à odeur de moutarde. Dès que l'addition de l'éther iodhydrique ne produit plus rien à froid, on introduit le mélange pulvérulent dans des tubes bouchés, en ayant soin d'ajouter assez d'iodure d'éthyle pour former une bouillie claire; on les scelle ensuite à la lampe, puis on les chauffe au bain d'huile pendant vingt-quatre heures à 140 degrés. Les tubes refroidis ayant été brisés, on traite le résidu par l'éther anhydre jusqu'à complet épuisement. L'éther, évaporé au bain-marie, laisse pour résidu l'huile jaunâtre à odeur insupportable dont nous avons parlé précédemment, que surnage une substance visqueuse de couleur plus foncée.

L'huile jaune, purifiée par des lavages à l'eau, des digestions sur le chlorure de calcium anhydre et la rectification, donne un liquide de couleur faiblement ambrée, bouillant entre 235 et 238 degrés.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},703$ de matière m'ont donné 0,497 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},498$ du même produit m'ont donné 0,199 d'eau et 0,388 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},634$ du même produit m'ont donné 0,448 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.........	21,25	»	»
Hydrogène......	4,44	»	»
Iode...........	»	38,26	38,20

et démontrent de la manière la plus évidente que c'est l'iodure de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on fait agir l'éther iodhydrique sur un alliage formé de 88 parties d'étain et de 12 de sodium (alliage cristallisé qui, au moment où il vient d'être coulé, présente une couleur d'un blanc d'argent), au bout de cinq à dix minutes, tout au plus, une action vive se manifeste, et l'on observe une forte élévation de température. Il est bien entendu que, comme précédemment, l'alliage doit être préalablement réduit en poudre. Dès que le dégagement de chaleur a cessé, la poudre est introduite avec assez d'éther iodhydrique pour en former une bouillie claire dans des tubes scellés à la lampe, qu'on chauffe pendant dix-huit à vingt heures au bain d'huile, à une température de 125 à 130 degrés au plus. Au bout de ce temps, on retire les tubes, on les laisse refroidir, puis on en brise la pointe; le plus communément il ne se dégage que très-peu de gaz. On traite alors par l'éther rectifié la masse d'un brun jaunâtre qu'ils renferment et qui présente cette odeur forte si caractéristique. On filtre, puis on évapore au bain-marie après avoir ajouté préalablement au liquide éthéré $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{8}$ de son volume d'alcool ordinaire. Il se sépare, alors que tout l'éther est évaporé, une huile à peine colorée, dont on augmente la proportion en ajoutant un peu d'eau au résidu alcoolique.

Cette huile, qui possède une odeur piquante, insuppor-

table, rappelle à un haut degré celle du raifort et de la moutarde; elle est surnagée par une matière visqueuse d'un jaune orangé, dans laquelle on distingue quelques aiguilles incolores. Celles-ci se dissolvent facilement dans l'alcool bouillant, et s'en séparent par l'évaporation sous la forme de prismes qui possèdent les propriétés de l'iodure de stannéthyle.

Le résidu qu'a laissé l'éther étant repris par l'alcool, lui cède un produit qui se sépare par l'évaporation sous la forme de belles aiguilles incolores qui présentent, ainsi que les précédentes, tous les caractères de l'iodure de stannéthyle. Ce composé ne se forme, du reste, dans ces circonstances qu'en proportions excessivement minimes.

La matière huileuse, à peine colorée, dont l'odeur irritante rappelle celle de la moutarde, est elle-même un iodure qui bout entre 230 et 235 degrés. Ce composé se solidifie très-rapidement dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther en une multitude d'aiguilles entre-croisées qui forment une masse incolore. Cette substance, qui forme la majeure partie du produit de la réaction, n'est autre que l'iodure de sesquistannéthyle, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},611$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,250 d'eau et 0,479 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},619$ du même produit m'ont donné 0,438 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},523$ du même produit m'ont donné 0,212 d'eau et 0,411 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},635$ du même produit m'ont donné 0,448 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	21,38	»	21,43	»
Hydrogène...	4,54	»	4,49	»
Iode........	»	38,25	»	38,13

J'ai fait agir enfin de l'iodure d'éthyle sur un alliage formé de 80 parties d'étain et de 20 de sodium, alliage d'un très-beau blanc, formé d'une masse de cristaux fibreux, très-friable et facile à réduire en poudre. La matière pulvérisée finement est introduite dans des cornues de verre dont le col s'engage dans des récipients bitubulés qu'on peut refroidir à l'aide d'affusions d'eau, puis on verse sur cette poudre assez d'iodure d'éthyle pour former une bouillie claire. A peine les matières sont-elles en contact, qu'une vive réaction s'établit, l'excès d'éther iodhydrique se dégage en vapeur et se condense dans les récipients, tandis que les cornues renferment une poudre sèche exhalant une forte odeur. Cette dernière est introduite avec une petite quantité d'éther iodhydrique dans des tubes de verre épais qu'on chauffe pendant douze heures à 120 degrés après les avoir scellés à la lampe. Lorsqu'on brise les tubes, il se dégage parfois seulement des traces de gaz et quelquefois il s'en échappe en telle abondance, qu'il en résulte une véritable explosion.

Les tubes renferment une matière noire légèrement verdâtre, douée d'une très-forte odeur qui provoque les larmes et immédiatement l'éternument à un très-haut degré. Cette matière pulvérulente est aussitôt introduite dans des flacons qu'on remplit d'éther rectifié, puis, après une digestion de vingt-quatre heures, on filtre le liquide dans un vase préalablement rempli d'acide carbonique. On obtient de la sorte un liquide jaunâtre qui, abandonné à lui-même dans un flaçon bouché, laisse déposer une matière blanche floconneuse que l'acide chlorhydrique décompose avec effervescence en produisant une huile limpide, à peine colorée, dont l'odeur est des plus pénétrantes.

La liqueur éthérée, séparée des flacons précédents par le filtre, est rectifiée dans un appareil distillatoire jusqu'à ce qu'elle soit ramenée environ au huitième de son volume primitif. Quant à l'éther condensé dans le récipient, on le met de côté pour une nouvelle opération. Même à cet état

de concentration, la liqueur ne laisse rien déposer. Lui ajoute-t-on la moitié de son volume d'alcool ordinaire et continue-t-on l'évaporation, on voit bientôt se séparer une huile jaunâtre très-limpide que surnage un liquide incolore et légèrement visqueux.

L'huile jaune est à peine soluble dans l'alcool ordinaire. Soumise à la rectification, elle commence à bouillir vers 170 à 175 degrés, et le point d'ébullition s'élève graduellement. Vers la fin de la distillation, le liquide se trouble fortement, d'épaisses fumées blanches se manifestent, et de l'étain métallique se sépare sous la forme d'un globule fondu. Cette même huile jaune, épuisée par l'alcool faible, puis maintenue pendant quelque temps au bain d'huile entre 175 et 180 degrés, jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien, présente une composition constante ainsi que j'ai pu m'en assurer en opérant sur des échantillons de préparations diverses. Y projette-t-on des parcelles d'iode, le liquide s'échauffe sans qu'il se dégage aucun gaz, en même temps que l'odeur irritante de l'iodure de sesquistannéthyle se manifeste.

Quant à l'huile brute provenant de la rectification précédente, on l'a fait séjourner sur du chlorure de calcium fondu, puis on l'a rectifiée de nouveau. Une très-petite quantité de matière passe vers 180 degrés, puis le thermomètre monte assez rapidement vers 240 degrés et s'y fixe pendant quelque temps; la température s'élève ensuite graduellement jusqu'à 280 degrés, les dernières gouttes de liquide distillent entre 280 et 290 degrés. Dans cette seconde rectification il se sépare encore une petite quantité d'étain. Quant aux deux portions de liquide condensées, elles sont incolores et parfaitement limpides.

Le liquide visqueux qui surnageait l'huile jaunâtre et limpide a été concentré au bain-marie jusqu'à réduction de son volume à moitié environ, puis on lui a ajouté le double de son volume d'eau, il s'est séparé une huile faiblement

colorée, peu fluide et présentant l'aspect d'une huile grasse.

Chauffée pendant plusieurs heures au bain-marie, puis abandonnée dans le vide sec, cette huile est entièrement transparente. Son odeur rappelle le moisi. La chaleur la décompose entièrement, de l'étain se sépare et l'on recueille dans le récipient une huile incolore et très-mobile qu'on purifie par une nouvelle rectification. Cette huile limpide et douée d'une odeur éthérée, bien différente en cela des autres composés de l'éthyle et de l'étain, n'est autre que le *distannéthyle* observé récemment par MM. Franckland et Buckton. Quant à l'huile épaisse qui l'a fournie, c'est le *stannéthyle*, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},463 d'un premier échantillon m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,238 d'eau et 0,459 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},518 d'un second échantillon m'ont donné 0,274 d'eau et 0,520 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},440 du même produit m'ont donné 0,228 d'eau et 0,440 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},500 d'un troisième échantillon m'ont donné 0,261 d'eau et 0,503 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.		
Carbone..	27,03	27,37	27,27	27,43	C^4	24	27,27
Hydrogène	5,70	5,86	5,75	5,79	H^5	5	5,68
Etain.....	0,00	0,00	0,00	»	Sn	59	67,05
						88	100,00

L'huile limpide à odeur éthérée bouillant à 180 degrés et provenant de la décomposition du produit précédent par la chaleur, n'est autre en effet que le distannéthyle que MM. Franckland et Buckton ont obtenu chacun séparé-

ment en faisant réagir l'iodure de stannéthyle sur le zinc-éthyle. C'est ce que démontrent les deux analyses suivantes :

I. 0gr,436 de matière m'ont donné 0,340 d'eau et 0,657 d'acide carbonique.

II. 0gr,544 d'un second échantillon m'ont donné 0,422 d'eau et 0,812 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.......	41,10	40,71	C^8...	48	41,02
Hydrogène....	8,68	8,61	H^{10}..	10	8,54
Etain.........	»	»	Sn...	59	50,44
				117	100,00

Ce liquide ne s'unit directement ni à l'oxygène, ni au chlore, ni à l'iode; il ne fonctionne point à la manière d'un radical : c'est une substance inerte qui peut bien échanger une portion de son éthyle contre du chlore ou de l'iode pour reproduire des composés du même type, mais qui ne peut rien s'assimiler pour former des composés d'un ordre plus élevé. Ce fait démontre d'une manière bien évidente la persistance du groupement

$$Sn X^2,$$

qu'on ne saurait dépasser.

L'huile jaune à peine soluble dans l'alcool ordinaire fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,470 d'un premier échantillon bouillant entre 236 et 240 degrés, m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,309 d'eau et 0,598 d'acide carbonique.

II. 0gr,625 d'un second échantillon m'ont donné 0,420 d'eau et 0,810 d'acide carbonique.

III. 0gr,510 d'un troisième échantillon m'ont donné 0,338 d'eau et 0,653 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone. .	34,72	35,34	34,88	C^{12}...	72	35,12
Hydrogène.	7,29	7,45	7,36	H^{15}...	15	7,31
Etain.....	»	»	»	Sn^{2}...	118	57,57
					205	100,00

Ce produit doit donc être considéré comme un sesquiéthylure d'étain, par suite sa formule s'écrira de la manière suivante :

$$Sn^2(C^4H^5)^3.$$

Il s'unit directement à froid à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, en reproduisant les oxyde, chlorure, iodure de sesquistannéthyle.

Oxyde de stannéthyle.

Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique d'iodure de stannéthyle dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque additionnée de son volume d'alcool, il se sépare une masse gélatineuse qui n'est autre que de l'oxyde de stannéthyle. Un excès d'ammoniaque ne redissout pas ce produit, il en est de même de la potasse caustique.

Pour obtenir l'oxyde de stannéthyle parfaitement pur, on jette la matière gélatineuse sur un filtre, puis on la lave successivement avec de l'eau chaude et de l'alcool bouillant jusqu'à ce que les eaux du lavage ne renferment plus ni ammoniaque ni iodure. On dessèche ensuite la matière au bain-marie, puis finalement dans le vide sec.

Ainsi préparé, l'oxyde de stannéthyle se présente sous la forme d'une poudre blanche entièrement amorphe, insoluble dans l'eau froide ou chaude, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; les dissolutions abandonnées à l'évaporation spontanée laissent

déposer de beaux prismes incolores et inodores de chlorure, bromure et iodure de stannéthyle.

Les acides acétique et formique bouillants donnent avec l'oxyde de stannéthyle des produits visqueux qui se concrètent en masses cristallisées par le refroidissement. Ces substances se dissolvent facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et s'en séparent par l'évaporation sous la forme de belles tables incolores.

Les acides butyrique et valérique se comportent d'une manière analogue.

Une dissolution étendue et bouillante d'acide tartrique dissout l'oxyde de stannéthyle; il se dépose par le refroidissement de petits prismes de tartrate de stannéthyle.

L'acide oxalique forme avec l'oxyde de stannéthyle une combinaison insoluble.

Les acides azotique et sulfurique le dissolvent facilement, surtout à chaud; l'évaporation de ces liqueurs donne des produits parfaitement cristallisés.

Des dissolutions étendues de potasse, de soude et d'ammoniaque caustique ne dissolvent point l'oxyde de stannéthyle et n'exercent aucune action décomposante sur ce produit; il n'en est plus de même d'une lessive caustique très-concentrée, sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'on distille en effet l'oxyde de stannéthyle avec un excès de potasse caustique, il se dédouble en un produit très-volatil qu'on peut condenser dans un récipient très-refroidi sous la forme de beaux prismes incolores, doués d'une odeur très-piquante, qui bleuissent très-fortement le papier de tournesol rougi. Ce produit n'est autre chose que l'oxyde de sesquistannéthyle; il se forme en outre du stannate de potasse.

Cette réaction peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$3(SnC^4H^5O) + KO = SnO^2KO + Sn^2(C^4H^5)^3O.$$

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'oxyde

de stannéthyle à l'aide d'une douce chaleur. Par la distillation on recueille dans un récipient refroidi par des affusions d'eau un liquide très-fumant au sein duquel se déposent des cristaux déliés. De l'eau versée sur ce produit huileux décompose la substance liquide qui n'est autre que du chloroxyde de phosphore, et n'attaque pas les cristaux. Ces derniers, purifiés par des lavages à l'eau froide, par des expressions entre des doubles de papier joseph et par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, présentent les propriétés et la composition du chlorure de stannéthyle, ainsi que l'attestent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,188 d'eau et 0,353 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},382$ du même produit m'ont donné 0,546 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	19,28	»	C^4.....	24,0	19,43
Hydrogène....	4,17	»	H^5.. .	5,0	4,05
Etain.........	»	»	Sn.....	59,0	47,78
Chlore.	»	28,87	Cl.....	35,5	28,74
				123,5	100,00

La réaction précédente, fort simple d'ailleurs, peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$2(C^4H^5Sn,O) + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2(C^4H^5Sn,Cl).$$

L'analyse de l'oxyde de stannéthyle m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},492$ de matière m'ont donné 0,237 d'eau et 0,449 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},533$ d'un second échantillon m'ont donné 0,260 d'eau et 0,484 d'acide carbonique.

Ces résulats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	24,86	24,74	C^4...	24	25,00
Hydrogène..	5,37	5,41	H^5...	5	5,21
Étain......	»	»	Sn...	59	61,45
Oxygène...	»	»	O...	8	8,34
				96	100,00

Chlorure de stannéthyle.

Le chlorure de stannéthyle se présente tantôt sous la forme de longues aiguilles d'un aspect satiné, tantôt sous la forme de prismes ou de tables parfaitement incolores. Soumis à l'action de la chaleur, ce composé fond vers 60 degrés, puis bout à la température de 220 degrés, sans éprouver d'altération.

Lorsqu'on le soumet à l'action d'une douce chaleur, il se sublime en aiguilles déliées d'une blancheur éclatante.

L'eau le dissout assez bien, surtout à la température de l'ébullition. L'alcool et l'éther le dissolvent en plus forte proportion.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},425$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,159 d'eau et 0,296 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},284$ du même produit m'ont donné 0,325 de chlorure d'argent fondu.

III. $0^{gr},390$ d'un second échantillon m'ont donné 0,449 de chlorure d'argent fondu.

IV. $0^{gr},500$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,187 d'eau et 0,352 d'acide carbonique.

V. 0,402 du même produit m'ont donné 0,469 de chlorure d'argent fondu.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.		Théorie.	
Carbone...	19,01	»	»	19,19	»	C^4..	24,0	19,42
Hydrogène.	4,15	»	»	4,15	»	H^5.	5,0	4,05
Etain.....	»	»	»	»	»	Sn.	59,0	47,81
Chlore....	»	28,31	28,46	»	28,81	Cl..	35,5	28,72
							123,5	100,00

Dans le but de contrôler la formule précédente et de fixer l'équivalent de ce composé, j'ai pris la densité de sa vapeur. L'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Température de l'air	18 degrés,
Température de la vapeur....	268 »
Excès de poids du ballon.....	1^{gr},345
Capacité du ballon..........	287 centimètres cubes.
Baromètre.................	0^{m},770 »
Air restant................	0 »

D'où l'on déduit pour le poids du litre........ 11,263

Et par suite pour la densité cherchée......... 8,710

En supposant que la formule précédente correspondit à 2 volumes de vapeur, on aurait le nombre.............................. 8,553

En effet, on a

4	volumes de vapeur	Carbone....	3,376
10	»	Hydrogène.	0,693
1	»	Étain......	8,153
2	»	Chlore.....	4,880
			17,107

$$\frac{17,107}{2} = 8,553.$$

Le nombre précédent s'écartant un peu trop du nombre théorique, j'ai fait une seconde détermination à une tem-

pérature un peu plus élevée, celle-ci m'a donné :

Température de l'air..........	15 degrés,
Température de la vapeur.....	282 »
Excès de poids du ballon.....	1gr,314
Capacité du ballon..........	306 centimètres cubes.
Baromètre...............	0m,755 »
Air restant.................	0 »

D'où l'on déduit pour le poids du litre........ 11,145
Et par suite pour la densité cherchée......... 8,618
La formule

$$C^4H^5SnCl,$$

correspond donc bien à 2 volumes de vapeur; pour avoir l'équivalent véritable, il serait nécessaire de la doubler.

Bromure de stannéthyle.

Ce composé, dont la ressemblance avec l'iodure et le chlorure est des plus manifestes, se présente sous la forme de longues aiguilles blanches entièrement dépourvues d'odeur lorsqu'elles ont été purifiées par plusieurs cristallisations, ou du moins n'exhalant qu'une odeur très-faiblement camphrée. Ce produit, qui fond à une basse température et distille entre 232 et 233 degrés, peut s'obtenir, soit en traitant l'oxyde de stannéthyle par l'acide bromhydrique, soit en faisant agir sur le sesquistannéthyle un excès de brome et soumettant à la distillation le produit de la réaction. On obtient dans ce dernier cas un liquide à odeur très-irritante qui est le bromure de sesquistannéthyle, tandis que les dernières portions qui se condensent se concrètent par le refroidissement sous la forme d'aiguilles déliées et constituent le bromure de stannéthyle. On le purifie par des compressions dans du papier buvard et par des cristallisations dans l'alcool.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

L'analyse de ce composé m'a fourni les résultats sui-

vants :

I. 0^{gr},456 de matière m'ont donné 0,116 d'eau et 0,235 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},425 du même produit m'ont donné 0,485 de bromure d'argent.

III. 0,450 d'un second échantillon m'ont donné 0,504 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II	II.		Théorie.	
Carbone.....	14,07	»	»	C^4...	24	14,28
Hydrogène...	2,82	»	»	H^5..	5	2,95
Étain.......	»	»	»	Sn..	59	35,15
Brome......	»	47,45	47,56	Br..	80	47,62
					168	100,00

L'éther bromhydrique attaque l'étain en vases clos à 150 degrés. Au bout de trente heures de chauffe on a brisé les tubes, des gaz se sont dégagés, ceux-ci renfermaient un liquide verdâtre dans lequel nageaient des cristaux blancs de bromure de stannéthyle.

J'ai contrôlé la formule de ce produit par la détermination de la densité de sa vapeur, l'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Température de l'air........	14 degrés,
Température de la vapeur....	295 »
Excès de poids du ballon....	1^{gr},672
Capacité du ballon..........	256 centimètres cubes.
Baromètre................	0^{m},762
Air restant...............	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre........ 15,058

Et par suite pour la densité cherchée......... 11,640

En admettant que la formule

$$C^4H^5Sn, Br,$$

représente 2 volumes de vapeur, on aurait

4 volumes de vapeur	Carbone....	3,344
10 »	Hydrogène .	0,692
1 »	Étain......	8,157
2 »	Brome.....	10,786
		22,979

$$\frac{22,979}{2} = 11,489.$$

Fluorure de stannéthyle.

L'oxyde de stannéthyle se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique, l'évaporation de la liqueur fournit de beaux prismes de fluorure de stannéthyle.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^4 H^5 Sn, Fl.$$

Sulfate de stannéthyle.

L'oxyde de stannéthyle se dissout facilement, surtout à l'aide de la chaleur, dans l'acide sulfurique étendu. La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer de belles paillettes cristallines, solubles dans l'alcool et dans l'eau. La distillation le décompose entièrement en donnant naissance à des produits doués d'une odeur irritante.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},600$ de matière m'ont donné 0,522 de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},581$ du même produit m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,195 d'eau et 0,371 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},487$ d'un second échantillon m'ont donné 0,171 d'eau et 0,312 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},462$ du même produit m'ont donné 0,394 de sulfate de baryte.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.		
Carbone......	»	17,41	17,47	»	C^4...	24	17,64
Hydrogène....	»	3,72	3,88	»	H^5...	5	3,67
Étain........	»	»	»	»	Sn...	59	43,41
Oxygène.. ...	»	»	»	»	O...	8	5,89
Ac. sulfurique.	29,66	»	»	29,22	SO^3..	40	29,39
						136	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^4H^5Sn, O, SO^3.$$

Azotate de stannéthyle.

L'azotate de stannéthyle s'obtient soit par double décomposition, au moyen de l'iodure de stannéthyle et de l'azotate d'argent, soit en dissolvant l'oxyde de stannéthyle dans l'acide azotique étendu, puis abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sel, qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau, se présente sous la forme de prismes qui sont souvent assez volumineux. Lorsqu'on le chauffe en vases clos, il fond d'abord, puis décrépite et se décompose complétement. La vapeur qui se dégage présente l'odeur de l'éther nitreux.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},547$ de matière m'ont donné 0,171 d'eau et 0,322 d'acide carbonique..

II. $0^{gr},493$ de ce produit m'ont donné 39 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés, et sous la pression de $0^{m},755$ le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.			Théorie.
Carbone........	16,05	»	C^4	24	16,00
Hydrogène......	3,48	»	H^5......	5	3,33
Azote..........	»	9,21	Az......	14	9,33
Étain..........	»	»	Sn......	59	39,33
Oxygène.......	»	»	O^6......	48	32,01
				150	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^4H^5Sn, O\,Az\,O^5.$$

Oxalate de stannéthyle.

L'oxalate de stannéthyle est insoluble dans l'eau. Ce sel se prépare, soit en saturant l'acide oxalique par l'oxyde de stannéthyle, soit par la méthode de double décomposition en faisant agir une dissolution d'oxalate d'ammoniaque sur une dissolution d'iodure de stannéthyle. C'est une poudre amorphe d'un blanc éclatant.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},364$ de cette matière m'ont donné 0,119 d'eau et 0,362 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit les nombres suivants :

				Théorie.
Carbone......	27,12	C^{12}.....	72	27,28
Hydrogène....	3,63	H^{10}.....	10	3,78
Étain.........	»	Sn^2.....	118	44,70
Oxygène......	»	O^8.....	64	24,24
			264	100,00

qui conduisent à la formule

$$2(C^4H^5SnO), C^4O^6.$$

Formiate de stannéthyle.

Si l'on projette de l'oxyde de stannéthyle dans de l'acide formique étendu, la dissolution de cet oxyde s'opère avec

facilité, surtout si l'on a soin de chauffer. La quantité de liquide est-elle insuffisante relativement à la quantité de matière dont on fait usage, on voit se déposer au fond du vase une huile incolore et légèrement épaisse qui, par le refroidissement, se prend en une masse de cristaux. Ces derniers étant exprimés entre des doubles de papier buvard, puis repris par l'alcool, s'y dissolvent facilement et s'en séparent par l'évaporation sous la forme de prismes incolores et transparents.

Peu solubles dans l'eau, surtout à froid, ces cristaux se dissolvent très-bien dans l'alcool. Soumis à la distillation, ce sel éprouve une décomposition partielle, mais la majeure partie se sublime sans éprouver d'altération.

Soumis à l'analyse, ces composés m'ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},518$ de matière m'ont donné 0,215 d'eau et 0,508 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},440$ du même produit m'ont donné $0^{gr},185$ d'eau et 0,433 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	26,74	26,83	C^6....	36	27,07
Hydrogène....	4,60	4,66	H^6....	6	4,51
Étain........	»	»	Sn....	59	44,36
Oxygène.....	»	»	O.....	32	24,06
				133	100,00

Composition qu'on peut représenter par la formule

$$C^4H^5Sn, O, C^2HO^3.$$

Acétate de stannéthyle.

Lorsqu'on fait tomber par petites portions de l'oxyde de stannétyle dans l'acide acétique étendu et bouillant, on

voit se séparer une huile épaisse qui, par le refroidissement, se concrète en une masse cristalline. La liqueur aqueuse surnageante laisse également déposer des cristaux qui sont mieux définis. Si l'on décante le liquide et qu'on fasse égoutter la matière concrète ainsi que les cristaux, puis qu'on dissolve le tout dans l'alcool, l'évaporation spontanée fournit des prismes ou des tables transparentes d'une très-grande beauté.

Ce produit, qui n'est autre que l'acétate de stannéthyle, ainsi que le démontrent les analyses qui vont suivre, est peu soluble dans l'eau, surtout à froid; l'alcool le dissout assez bien; il en est de même de l'esprit-de-bois et de l'éther.

La chaleur le décompose faiblement, la moyenne partie se sublime sous forme de cristaux, sans éprouver d'altération.

Soumis à l'analyse, ce composé a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},367 de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,183 d'eau et 0,436 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},316 d'un second échantillon m'ont donné 0,155 d'eau et 0,376 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},390 du même produit m'ont donné 0,191 d'eau et 0,469 d'acide carbonique.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II	III.	Théorie.		
Carbone....	32,39	32,45	32,78	C^8...	48	32,65
Hydrogène..	5,53	5,45	5,42	H^8...	8	5,44
Étain....	»	»	»	Sn...	59	40,14
Oxygène....	»	»	»	O^4...	32	21,77
					147	100,00

La composition de ce sel est exprimée par la formule

$$C^4H^5Sn, O, C^4H^3O^3.$$

Les acides butyrique et valérique se comportent, à l'égard

de l'oxyde de stannéthyle, de la même manière que les acides acétique et formique; les composés qu'ils fournissent possèdent une composition parallèle et présentent l'isomorphisme le plus complet.

Une dissolution bouillante d'acide tartrique dissout l'oxyde de stannéthyle, et laisse déposer par le refroidissement de petits prismes durs et bien définis. L'acide citrique se comporte d'une manière analogue.

Tous les sels formés par le stannéthyle, lorsqu'ils sont solubles, cristallisent avec facilité. La chaleur les décompose, soit partiellement, soit d'une manière complète; ils participent en cela des propriétés de l'oxyde lui-même, que la chaleur détruit intégralement. Dans toutes ces distillations on observe cette odeur piquante, analogue à celle de l'essence de moutarde, qui caractérise le sesquistannéthyle et ses diverses combinaisons.

Série du sesquistannéthyle.

Nous avons vu précédemment que dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'étain il se formait, outre l'iodure solide et cristallisable, une huile d'une odeur très-piquante, substance qu'on obtient en proportions plus considérables lorsqu'on remplace le métal par des alliages de sodium.

Purifiée par la rectification, l'huile ainsi produite possède les propriétés suivantes. C'est un liquide pesant, incolore ou présentant une couleur ambrée très-faible. Il bout régulièrement entre 235 et 238 degrés sans éprouver la moindre altération. Sa densité est de 1,833 à 22 degrés. Très-peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Il dissout l'iode à froid sans éprouver d'altération; hausse-t-on légèrement, l'iode disparaît. En continuant l'addition de cette substance, il arrive un moment où l'application de la chaleur ne produit plus de décoloration; on observe alors la formation d'un liquide éthéré, bouillant

au-dessous de 100 degrés, qui jouit de toutes les propriétés de l'éther iodhydrique. Par le refroidissement la liqueur se prend en une masse de cristaux, qu'on purifie par la compression entre des doubles de papier buvard et des cristallisations dans l'alcool. Ceux-ci, qu'on obtient entièrement incolores et sous la forme de beaux prismes, ne sont autres que l'iodure de stannéthyle.

La réaction entre l'iode et l'iodure de sesquistannéthyle s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :

$$Sn^2(C^4H^5)^3, I + 2I = 2[Sn(C^4H^5)I] + C^4H^5, I.$$

Je ne reviendrai pas sur l'analyse de cette substance que j'ai fait connaître plus haut.

Oxyde de sesquistannéthyle.

Une dissolution aqueuse de potasse caustique décompose l'iodure de sesquistannéthyle, avec formation d'iodure de potassium et d'oxyde de sesquistannéthyle qui se dissout dans l'excès d'alcali. Soumet-on le mélange à la distillation, il se condense dans le récipient un mélange d'oxyde de sesquistannéthyle et d'eau. La dissolution aqueuse saturée peut servir à la préparation des sels de sesquistannéthyle; quant à la masse solidifiée par le refroidissement, on la purifie par des compressions entre du papier buvard et de nouvelles distillations.

Ainsi purifié, ce produit se présente sous la forme de prismes incolores et brillants qui fondent entre 44 et 45 degrés et distillent à la température de 272 degrés. L'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acétone et l'éther le dissolvent.

Le maintient-on pendant quelque temps à une température voisine de celle de son ébullition, de l'eau se dégage, et l'on obtient une huile limpide qui n'est autre que l'oxyde anhydre. La matière cristallisée est donc un hydrate. Et ce qui le prouve de la manière la plus évidente, c'est qu'il suffit pour la reproduire de laisser tomber de l'eau goutte à goutte sur la substance huileuse.

Sa dissolution aqueuse possède des réactions fortement alcalines, elle verdit fortement le sirop de violettes, ramène au bleu la teinture rouge de tournesol et sature les acides les plus énergiques. Une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique répand d'épaisses fumées quand on l'approche de cet oxyde chauffé jusqu'à fusion.

Les sels formés par l'oxyde de sesquistannéthyle sont presque tous solubles et cristallisent avec la plus grande facilité; tous présentent une odeur forte et piquante.

Les chlorures, bromures, iodures de sesquistannéthyle sont liquides et possèdent cette odeur forte et piquante qui rappelle celle de la moutarde.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,333 d'eau et 0,597 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},519$ d'un second échantillon m'ont donné 0,341 d'eau et 0,619 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	32,57	32,47	C^{12}....	72	32,43
Hydrogène....	7,40	7,28	H^{16}. ..	16	7,21
Etain........	»	»	Sn^2. ...	118	53,15
Oxygène......	»	»	O^2.....	16	7,21
				222	100,00

Sa composition est par conséquent exprimée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3, O, HO.$$

Chlorure de sesquistannéthyle.

Ce composé s'obtient en traitant l'oxyde de sesquistannéthyle par l'acide chlorhydrique : il se sépare alors une huile très-limpide, dont l'odeur est plus pénétrante encore que celle de l'iodure. La densité de ce liquide est représentée

par le nombre 1,428 à + 8°. Il bout entre 208 et 210°. L'eau le dissout en petite proportion et en acquiert l'odeur. L'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent facilement.

Vers zéro il se solidifie en prismes d'une transparence parfaite.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},457$ de matière m'ont donné 0,262 d'eau et 0,499 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},834$ du même produit m'ont donné 0,504 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},620$ d'un second échantillon m'ont donné 0,369 de chlorure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone..	29,77	»	»	C^{12}...	72,0	29,94
Hydrogène	6,36	»	»	H^{15}..	15,0	6,24
Etain.....	»	»	»	Sn^2..	118,0	49,07
Chlore....	»	14,90	14,72	Cl...	35,5	14,75
					240,5	100,00

La composition de ce produit est donc exprimée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3,Cl.$$

J'ai contrôlé la formule de ce composé par la détermination de la densité de sa vapeur. L'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Température de l'air.......	13 degrés
Température de la vapeur...	285 »
Excès du poids du ballon...	$1^{gr},095$
Capacité du ballon.........	260 centimètres cubes
Baromètre................	$0^{m},762$
Air restant...............	0

D'où l'on déduit pour le poids du litre..... 10,900
Et par suite pour la densité cherchée...... 8,430
Le calcul donne le nombre................ 8,355

en admettant que la formule précédente représente le volume de vapeur.

En effet, on a

12 vol. vap. de carbone........	10,152
30 vol. d'hydrogène...........	2,076
2 vol. vap. d'étain...........	16,314
2 vol. de chlore...	4,880
	33,422

$$\frac{33,422}{4} = 8,355.$$

Bromure de sesquistannéthyle.

Ce composé, qui présente la plus grande ressemblance avec le précédent, s'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde de sesquistannéthyle. C'est un liquide incolore dont l'odeur est des plus fortes. Il bout entre 222 et 224 degrés. Peu soluble dans l'eau, le bromure de sesquistannéthyle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},509$ de matière m'ont donné 0,248 d'eau et 0,467 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},637$ du même produit m'ont donné 0,422 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone........,,.	25,02	»	C^{12}...	72	25,26
Hydrogène........	5,40	»	H^{15}.:	15	5,26
Etain............	»	»	Sn^2..	118	41,40
Brome............	»	28,18	Br...	80	28,08
				285	100,00

Sa composition, comme celle du produit précédent, est donc représentée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3, Br.$$

L'expérience m'a donné pour la densité de vapeur. . 9,924
Le calcul donne. 9,822 (1)

Sulfate de sesquistannéthyle.

Ce sulfate s'obtient soit en traitant l'oxyde de sesquistannéthyle par l'acide sulfurique étendu jusqu'à saturation complète, soit en faisant agir sur le sulfate d'argent une dissolution alcoolique d'iodure de sesquistannéthyle. La dissolution étant soumise à l'évaporation laisse déposer de beaux prismes incolores et très-brillants.

Son odeur assez forte, surtout lorsqu'on le chauffe, rappelle à un faible degré celle de l'iodure et de l'oxyde. L'eau le dissout en petite proportion, l'alcool le dissout au contraire avec facilité; l'évaporation spontanée de la liqueur donne de très-beaux cristaux.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},480$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,255 d'eau et 0,497 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},264$ du même produit m'ont donné 0,121 de sulfate de baryte.

III. $0^{gr},500$ d'un second échantillon m'ont donné 0,269 d'eau et 0,519 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},404$ du même produit m'ont donné 0,187 de sulfate de baryte.

Traduits en centièmes, ces résultats m'ont conduit aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.		
Carbone.	28,23	»	28,30	»	C^{12}..	72	28,45
Hydrogène.	5,89	»	5,97	»	H^{15}.	15	5,93
Etain.	»	»	»	»	Sn^{2}.	118	46,64
Oxygène.	»	»	»	»	O. .	8	3,17
Acide sulfurique.	»	15,72	»	15,89	SO^{3}.	40	15,81
						253	100,00

(1) Mis en présence du cyanure d'argent, l'iodure de sesquistannéthyle s'échauffe en produisant de l'iodure d'argent. Soumet-on le mélange à la distillation, il se sublime de magnifiques aiguilles incolores qui ne sont autres que du cyanure de sesquistannéthyle. (*Note de l'auteur.*)

La composition de ce sel est donc représentée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3, O, SO^3.$$

Azotate de sesquistannéthyle.

L'acide azotique étendu dissout facilement l'oxyde de sesquistannéthyle. La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, donne une liqueur sirupeuse dans laquelle nagent de rares cristaux qui ne présentent aucune forme bien définie. Cette matière sirupeuse ne présentant aucun caractère d'un composé défini, je ne l'ai point soumise à l'analyse.

Formiate de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on verse de l'acide formique goutte à goutte dans une dissolution aqueuse saturée d'oxyde de sesquistannéthyle, il se précipite des flocons blancs qu'une légère élévation de température dissout facilement. La dissolution s'effectue beaucoup plus facilement si l'on ajoute de l'alcool au mélange. La liqueur étant soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des prismes déliés, qui par la dessiccation prennent un aspect soyeux.

Ce produit fond à une douce chaleur et se sublime complétement à une température plus élevée. L'alcool concentré le dissout avec une grande facilité. Ce composé présente les propriétés réductrices des formiates.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},382$ de matière m'ont donné 0,224 d'eau et 0,469 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},515$ du même produit m'ont donné 0,305 d'eau et 0,632 d'acide carbonique.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone . .	33,48	33,46	C^{14}. . . .	84	33,60
Hydrogène .	6,51	6,57	H^{16}. . .	16	6,40
Étain.	»	»	Sn^2. . .	118	47,20
Oxygène . . .	»	»	O^4	32	12,80
				250	100,00

En effet, on a

$$C^{14}H^{16}Sn^2O^4 = C^2HO^3, C^{12}H^{15}Sn^2O.$$

Acétate de sesquistannéthyle.

L'acide acétique se comporte à l'égard du sesquioxyde de stannéthyle de la même manière que l'acide formique. On obtient un sel peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante et plus soluble encore dans l'alcool. Ce sel se sépare de ce dernier dissolvant par l'évaporation spontanée sous la forme de longues aiguilles asbestoïdes, qui présentent la plus grande ressemblance avec la caféine.

Fusible à une basse température, l'acétate de sesquistannéthyle se sublime entièrement à une température un peu supérieure sous la forme de petites aiguilles entre-croisées, qui présentent l'aspect de la neige. Ce composé bout régulièrement à la température de 230 degrés et distille sans éprouver la moindre altération.

L'acide sulfurique le décompose à l'aide d'une douce chaleur; de l'acide acétique se dégage et l'on obtient le sulfate correspondant qui cristallise en beaux prismes par l'évaporation.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},433$ de matière m'ont donné 0,270 d'eau et 0,576 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},473$ du même produit m'ont donné 0,293 d'eau et 0,628 d'acide carbonique.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	36,27	36,20	C^{16}....	96	36,37
Hydrogène.	6,90	6,87	H^{18}....	18	6,82
Étain.....	»	»	Sn^{2}....	118	44,69
Oxygène...	»	»	O^{4}....	32	12,12
				264	100,10

D'où l'on déduit la formule

$$C^4H^3O^3, C^{12}H^{15}Sn^2O.$$

Butyrate de sesquistannéthyle.

L'acide butyrique forme avec l'oxyde de sesquistannéthyle une combinaison qui présente, ainsi qu'on devait s'y attendre, une grande ressemblance avec l'acétate. De même que ce dernier, ce sel se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles déliées et très-brillantes. Moins soluble dans l'eau que l'acétate, le butyrate de sesquistannéthyle se dissout assez bien dans l'alcool, surtout à chaud.

Soumis à l'action de la chaleur, il se volatilise sans éprouver d'altération, sous forme d'aiguilles très-fines.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

0gr,405 de matière m'ont donné 0,279 d'eau et 0,611 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

			Théorie.	
Carbone....	41,14	C^{20}....	120	41,09
Hydrogène...	7,65	H^{22}....	22	7,54
Étain........	»	Sn^{2}....	118	40,41
Oxygène.....	»	O^{4}....	32	10,96
			292	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^8H^7O^3, C^{12}H^{15}Sn^2, O.$$

Les acides valérique, caproïque et caprylique donnent avec le sesquioxyde de stannéthyle des composés qui présentent les analogies les plus frappantes avec les précédents, au point de vue des caractères extérieurs et dont la composition doit évidemment offrir avec eux le parallélisme le plus parfait. Je me suis contenté de constater leur formation ainsi que leurs ressemblances avec l'acétate sans les soumettre à l'analyse.

Oxalate de sesquistannéthyle.

Une solution d'acide oxalique dans l'alcool faible dissout facilement l'oxyde de stannéthyle, surtout à chaud. La liqueur soumise à l'évaporation laisse déposer de beaux prismes incolores et transparents qui possèdent un très-grand éclat.

Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent, surtout à chaud.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,500 de matière m'ont donné 0,276 d'eau et 0,611 d'acide carbonique.

II. 0gr,395 d'un second échantillon m'ont donné 0,222 d'eau et 0,485 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	33,32	33,55	C^{28}..	168	33,73
Hydrogène....	6,12	6,21	H^{30}.	30	6,02
Étain........	»	»	Sn^4..	236	47,39
Oxygène.......	»	»	O^8..	64	12,86
				498	100,00

Dans le contact de l'iode avec le sesquistannéthyle, il se forme, outre l'iodure de sesquistannéthyle, une substance liquide douée d'une odeur excessivement forte qu'on rencontre dans les produits de l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et des alliages d'étain et de sodium.

Ce composé, dont la densité est de 1,8, est un liquide incolore et très-mobile. Il bout entre 240 et 250 degrés. L'ammoniaque le décompose en donnant une matière blanche floconneuse. Un excès d'iode le transforme à l'aide de la chaleur en iodure de stannéthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},588$ de matière m'ont donné 0,179 d'eau et 0,346 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},552$ du même produit m'ont donné 0,430 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},742$ du même produit m'ont donné 0,580 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},744$ d'un second échantillon m'ont donné 0,241 d'eau et 0,428 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},672$ du même produit m'ont donné 0,525 d'iodure d'argent.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone...........	16,05	»	»	15,69	»
Hydrogène........	3,38	»	»	3,58	»
Etain............	»	»	»	»	»
Iode..............	»	42,08	42,23	»	41,81

qui conduisent à la formule

$$Sn^2C^8H^{10}I = Sn^2(C^4H^5)^2, I.$$

En effet, on a

C^4..........	48	15,84
H^{10}........	10	3,31
Sn^2........	118	38,94
I..........	127	41,91
	303	100,00

Ce composé correspond, comme on voit, au sesquistannéthyle

$$Sn^2(C^4H^5)^3,$$

dans lequel une molécule d'éthyle se trouve remplacée par une molécule d'iode.

ACTION DE L'ÉTAIN SUR L'IODURE DE MÉTHYLE.

Stannméthyles.

L'iodure de méthyle dans son contact avec l'étain, soit pur soit allié au sodium, donne naissance à des résultats entièrement comparables à ceux que fournit l'iodure d'éthyle, ainsi que l'analogie le faisait prévoir.

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile entre 150 et 160 degrés dans des tubes scellés à la lampe de l'iodure de méthyle et des feuilles d'étain pur, le métal disparaît complétement au bout de douze à quinze heures si l'on emploie $2\frac{1}{2}$ à 3 parties d'iodure pour 1 d'étain.

On obtient par le refroidissement un liquide brun au fond duquel se déposent parfois de magnifiques cristaux d'un jaune de soufre. Ce liquide brut étant soumis à une distillation fractionnée commence à bouillir vers 50 degrés (il passe alors une petite quantité d'iodure de méthyle inaltéré), puis la température s'élève graduellement, les dernières portions passant vers 230 degrés.

La majeure partie du produit de la réaction de l'étain sur l'iodure de méthyle distille entre 180 et 230 degrés. Le résidu de la cornue consiste en un dépôt rouge d'iodure d'étain. Le produit brut de cette première distillation étant

abandonné au repos, laisse déposer une quantité considérable de ces beaux cristaux jaunes de soufre, dont j'ai parlé plus haut. Le liquide qui surnage les cristaux étant soumis à une nouvelle rectification, commence à bouillir vers 180 degrés, le thermomètre marque 230 degrés lorsque la distillation est terminée. Vers le milieu de la distillation la liqueur se trouble et de l'iodure rouge d'étain se sépare.

Le liquide brut provenant de cette seconde distillation laisse encore déposer au bout de quelques heures des cristaux rhomboédriques. On sépare de nouveau le liquide qui les surnage, et l'on procède à une troisième rectification en ne recueillant cette fois que ce qui distille entre 180 et 200 degrés et ayant soin de recevoir dans un autre récipient les portions qui passent au-dessus de cette température et qui cette fois laissent déposer une quantité considérable de cristaux jaunes.

Pour purifier ces derniers, on rassemble tous les dépôts successifs, on les comprime entre des doubles de papier buvard jusqu'à ce qu'ils cessent de le tacher, puis on les dissout à saturation dans un mélange d'alcool et d'éther. La liqueur claire qui passe à travers le filtre étant soumise à l'évaporation spontanée dans un cristallisoir à fond plat sous une cloche, laisse déposer des cristaux très-nets. Afin d'absorber les vapeurs et de rendre l'évaporation plus rapide, il est bon de placer sous la cloche un vase renfermant de l'acide sulfurique au maximum de concentration. Il faut en outre autant que possible éviter l'action de la lumière, sans quoi les cristaux prendraient une coloration brune. On obtient ainsi des prismes rhomboïdaux obliques d'un volume considérable et d'une netteté parfaite qui s'opalisent à l'air.

Soumis à l'action d'une douce chaleur, ces cristaux fondent vers la température de 30 degrés et se résolvent en un liquide qui présente l'aspect du soufre fondu. Par un refroidissement gradué, ce liquide se prend en une masse

de beaux prismes rhomboïdaux qu'on peut obtenir parfaitement nets en opérant par décantation; on obtient de la sorte une magnifique cristallisation comparable à celle du bismuth. Ce produit bout régulièrement à la température de 228 degrés.

Sa densité à la température de 22 degrés est égale à 2,872.

Ces cristaux se dissolvent dans l'eau, surtout à chaud. L'alcool, l'esprit-de-bois, l'acétone et l'éther les dissolvent en quantité considérable.

Une dissolution alcoolique de ces cristaux est décomposée par le sulfate, l'azotate, l'acétate, etc., d'argent, avec formation d'iodure d'argent et de sels correspondants d'oxyde de stannéthyle.

L'ammoniaque décompose la dissolution de ces cristaux et donne un précipité blanc, complétement amorphe, d'oxyde de stannéthyle insoluble dans un excès de réactif et qui présente la plus grande ressemblance avec l'oxyde de stannéthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},960$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,135 d'eau et 0,207 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,468 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},439$ du même produit m'ont donné 0,513 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},802$ d'un second échantillon m'ont donné 0,114 d'eau et 0,174 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},510$ du même produit m'ont donné 0,594 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbure.......	5,88	»	»	5,91	»
Hydrogène....	1,56	»	»	1,58	»
Etain.........	»	»	»	»	»
Iode.......	»	63,22	63,14	»	62,96

et conduisent à la formule

$$C^2H^2SnI.$$

En effet, on a

C^2......	12	5,97
H^3......	3	1,49
Sn.....	59	29,35
I......	127	63,19
	201	100,00

Le composé cristallisable qui prend naissance dans ces conditions correspond, comme on devait s'y attendre, à l'iodure de stannéthyle : c'est un produit homologue que je désignerai sous le nom d'*iodure de stanméthyle*.

Afin de contrôler la formule précédente et de fixer l'équivalent de ce composé, j'ai pris la densité de sa vapeur à 70 ou 75 degrés au delà de son point d'ébullition, mais dans ces circonstances il éprouve une décomposition profonde, ce qui ne m'a permis de tirer aucune conclusion ; mais le chlorure correspondant n'éprouvant pas d'altération lorsqu'on chauffe dans de semblables limites au-dessus de son point d'ébullition, j'ai pu me convaincre qu'il présentait le même mode de groupement que le chlorure de stannéthyle.

Le produit bouillant entre 180 et 200 degrés a été rectifié à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il ne se troublât plus et ne laissât plus déposer de cristaux d'iodure rouge d'étain. J'ai obtenu finalement un liquide incolore, très-limpide, très-mobile et possédant une odeur piquante qui rappelle celle de la moutarde, mais moins pénétrante que celle de

l'iodure de sesquistannéthyle. Cet iodure, qui conserve l'état liquide dans le mélange de glace et de sel, se solidifie immédiatement dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther.

Sa densité est de 2,155 à la température de 18 degrés.

Il bout entre 188 et 190 degrés.

Peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La potasse le décompose en formant de l'iodure de potassium ainsi qu'un oxyde correspondant qui se dissout dans un excès d'alcali. Soumet-on cette liqueur à la distillation, des vapeurs d'eau se dégagent en entraînant l'oxyde qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. Celui-ci se présente sous la forme d'une huile incolore, douée d'une forte odeur qui par le refroidissement se concrète sous la forme de prismes d'une beauté remarquable.

Soumis à l'analyse, l'iodure liquide m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},574$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,165 d'eau et 0,254 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,405 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},446$ du même produit m'ont donné 0,363 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},610$ d'un second échantillon m'ont donné 0,173 d'eau et 0,274 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},621$ du même produit m'ont donné 0,504 d'iodure d'argent.

VI. $0^{gr},587$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,168 d'eau et 0,269 d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},650$ du même produit m'ont donné 0,526 d'iodure d'argent.

VIII. $0^{gr},581$ d'un quatrième échantillon m'ont donné 0,472 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone.....	12,07	»	»	12,25	»	12,44	»	»
Hydrogène..	3,18	»	»	3,14	»	3,18	»	»
Étain......	»	»	»	»	»	»	»	»
Iode.......	»	43,76	43,96	»	43,84	»	43,70	43,88

et s'accordent avec la formule

$$Sn^2\,(C^2H^3)^3,\ I = Sn^2C^6H^9,\ I.$$

En effet, on

C^6.......	36	12,41
H^9......	9	3,11
Sn^2......	118	40,69
I........	127	43,79
	290	100,00

Par sa composition et ses propriétés, ce composé correspond, comme on le voit parfaitement, à l'iodure de sesquistannéthyle avec lequel il présente le parallélisme de réactions le plus complet.

J'ai contrôlé la formule de ce composé par la détermination de la densité de sa vapeur. L'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Température de l'air.........	12 degrés,
Température de la vapeur....	260 »
Excès de poids de ballon......	$1^{gr},406$
Capacité du ballon..........	250 centimètres cubes.
Baromètre.................	$0^{m},766$
Air restant................	0

D'où l'on déduit pour le poids du titre...... 13,455

Et par suite pour la densité cherchée......... 10,325

En admettant que la formule précédente représente

4 volumes de vapeur, on aurait

6 vol. vap. de carbone.......	5,076
18 vol. d'hydrogène..........	1,245
2 vol. vap. d'étain.........	16,314
2 vol. vap. d'iode...........	17,432
	40,067

$$\frac{40,067}{4} = 10,017$$

L'excès trouvé pour la densité cherchée sur la densité calculée tient évidemment à ce qu'à cette température la matière éprouve une légère altération. On ne saurait mettre en doute néanmoins que la constitution de ce composé ne soit entièrement semblable à celle de l'iodure de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on humecte avec de l'iodure de méthyle un alliage formé de 5 parties d'étain et de 1 de sodium, de manière à former une bouillie claire, la température s'élève à peine. Enferme-t-on le mélange dans des tubes qu'on scelle à la lampe et le chauffe-t-on vers 130 degrés, la réaction se produit d'une manière complète. En reprenant le résidu par l'éther anhydre et évaporant au bain-marie dans une atmosphère d'acide carbonique, on obtient un liquide huileux, pesant, dont l'odeur rappelle un peu le moisi, qui réduit immédiatement les sels d'argent avec précipitation de métal très-divisé sous forme de poudre noire.

Ce liquide, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, éprouve de la part de la chaleur une décomposition partielle.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},778$ de matière m'ont donné 0,289 d'eau et 0,509 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},650$ du même produit m'ont donné 0,250 d'eau et 0,432 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.
Carbone....	17,84	18,13
Hydrogène..	4,12	4,26
Étain......	»	»

La formule

$$C^2H^3Sn$$

exige :

C^2.......	12	16,21
H^3.......	3	4,05
Sn.......	59	79,74
	74	100,00

L'excès de carbone et d'hydrogène que présentent ces analyses semble démontrer que c'est un mélange. J'ai préparé cette substance sur une plus grande échelle, et j'ai recueilli les premières parties qui passent à la distillation et qui bouillent vers 140 à 145 degrés.

L'analyse de ce liquide, qui possède une odeur éthérée bien différente de celle du produit qui distille en dernier lieu, m'a donné les résultats suivants.

I. 0gr,408 de matière m'ont donné 0,241 d'eau et 0,392 d'acide carbonique.

II. 0gr,489 du même produit m'ont donné 0,295 d'eau et 0,472 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone......	26,21	26,32
Hydrogène....	6,56	6,68
Etain........	»	»

Nombres qui se rapprochent beaucoup de la formule

$$Sn(C^2H^3)^2,$$

qui représente le *distanméthyle*.

En effet, on a

C^4........	24	26,96
H^6........	6	6,74
Sn........	59	66,30
	89	100,00

Traité par l'iode, ce liquide donne de l'iodure de méthyle, ainsi qu'une huile volatile dont l'odeur est très-irritante et qui n'est autre que l'iodure de sesquistannéthyle (1).

Oxyde de stanméthyle.

Ce composé s'obtient en décomposant une dissolution d'iodure de stanméthyle par un excès d'ammoniaque, jetant le précipité sur un filtre et le lavant avec de l'eau faiblement alcoolisée, puis avec de l'eau pure jusqu'à ce que les lavages ne soient plus précipités par l'azotate d'argent. Ce produit, desséché par expression dans des doubles de papier buvard, puis par exposition dans le vide ou par un séchage à l'étuve, se présente sous la forme d'une poudre blanche entièrement amorphe, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines.

La chaleur le décompose en exhalant une odeur vive et pénétrante, due à la formation de l'oxyde de sesquistanméthyle.

La distillation de cet oxyde sur un excès de potasse caustique en amène également la décomposition, il se forme, comme avec son homologue, l'oxyde de sesquistannéthyle, du stannate de potasse qui reste dans le vase distillatoire, et de l'oxyde de sesquistanméthyle que la vapeur aqueuse entraîne avec elle et qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$3(C^2H^3SnO) + KO = SnO^2, KO + Sn^2(C^2H^3)^3O.$$

(1) L'iodure de sesquistanméthyle s'échauffe par son contact avec le zinc-éthyle, de l'iodure de zinc prend naissance, et l'on obtient un liquide d'une odeur éthérée bouillant vers 150 degrés, renfermant 31,2 pour 100 de carbone et 7,4 pour 100 d'hydrogène, ce qui conduit à la formule

$$Sn^2(C^2H^3)^3.(C^4H^5).$$

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$Sn^2(C^2H^3)^3, I + C^4H^5Zn = ZnI + Sn^2(C^2H^3)^3(C^4H^5).$$

C'est donc le triméthylstannéthyle. (*Note de l'auteur.*)

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, dissolvent facilement l'oxyde de stanméthyle, les dissolutions évaporées donnent des cristaux parfaitement définis.

Les acides sulfurique, azotique, formique, acétique, butyrique, etc., forment avec cet oxyde des composés qui cristallisent d'une manière remarquable ; le sulfate surtout fournit des cristaux volumineux et d'une très-grande beauté.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0gr,576 de matière m'ont donné 0,199 d'eau et 0,306 d'acide carbonique.

II. 0gr,506 d'un second échantillon m'ont donné 0,173 d'eau et 0,272 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	14,49	14,67	C^2...	12	14,63
Hydrogène...	3,85	3,79	H^3...	3	3,65
Étain.......	»	»	Sn..	59	71,95
Oxygène....	»	»	O...	8	9,77
				82	100,00

Chlorure de stanméthyle.

L'oxyde de stanméthyle se dissout avec la plus grande facilité dans un excès d'acide chlorhydrique. La liqueur fournit par l'évaporation de beaux prismes qui fondent à la température de 90 degrés. Ce composé, qui n'est autre que le chlorure de stanméthyle, bout entre 188 et 190 degrés. Le chlorure de stanméthyle est soluble dans l'eau, plus encore dans l'alcool. L'éther le dissout pareillement. Il prend encore naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur l'oxyde de stanméthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,132 d'eau et 0,196 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},438$ du même produit m'ont donné 0,568 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},544$ d'un second échantillon m'ont donné 0,140 d'eau et 0,217 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},463$ du même produit m'ont donné 0,603 de chlorure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, m'ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.		Théorie.	
Carbone...	10,68	»	10,87	»	C^2.	12,0	10,96
Hydrogène.	2,93	»	2,85	»	H^3.	3,0	2,74
Étain...	»	»	»	»	Sn^2.	59,0	53,90
Chlore.....	»	32,08	»	32,21	Cl..	35,5	32.40
						109,5	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^2H^3SnCl.$$

J'ai confirmé la formule précédente par la détermination de la densité de vapeur de ce produit. Voici les données que m'a fourni l'expérience :

Température de l'air.......	13 degrés.
Température de la vapeur...	265 »
Excès de poids du ballon..	$0^{gr},981$
Capacité du ballon.........	250 centimètres cubes.
Baromètre...............	$0^{m},762$
Air restant.............	0.

On déduit de là, pour le poids du litre.... 10,009

Et par suite, pour la densité cherchée...... 7,731

Ces nombres correspondent à 2 volumes de vapeur pour la formule

$$SnC^2H^3Cl.$$

En effet, on a

2 vol. vap. de carbone..........	1,692
6 vol. d'hydrogène.............	0,418
1 vol. vap. d'étain....	8,157
2 vol. de chlore................	4,880
	15,144

$$\frac{15,144}{2} = 7,572.$$

Le nombre fourni par l'expérience est un peu fort relativement à celui que donne le calcul, ce qui tient peut-être à ce que la détermination n'a pas été faite à une température suffisamment élevée.

Bromure de stanméthyle.

Ce composé s'obtient, comme le précédent, en traitant l'oxyde de stanméthyle par un excès d'acide bromhydrique, concentrant la liqueur et l'abandonnant ensuite à l'évaporation spontanée. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool donne un produit parfaitement pur.

Le bromure de stanméthyle cristallise en beaux prismes incolores, isomorphes avec le chlorure. L'eau le dissout assez bien, l'alcool mieux encore. Il bout entre 208 et 210 degrés et distille sans altération.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},725$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,136 d'eau et 0,205 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},422$ du même produit m'ont donné 0,513 de bromure d'argent.

III. $0^{gr},552$ d'un second échantillon m'ont donné 0,672 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	7,71	»	»	C^2..	12	7,79
Hydrogène..	2,08	»	»	H^3..	3	1,95
Étain......	»	»	»	Sn..	59	38,31
Brome.....	»	51,73	51,81	Br..	80	51,95
					154	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^2H^3Sn, Br.$$

Sulfate de stanméthyle.

Ce sel s'obtient, soit en décomposant une dissolution alcoolique d'iodure de stanméthyle par l'iodure d'argent, soit en dissolvant l'oxyde de stanméthyle dans un léger excès d'acide sulfurique affaibli et soumettant la liqueur à l'évaporation, soit dans le vide, soit sous une cloche à côté d'un vase renfermant de la chaux vive ou de l'acide sulfurique concentré. Il se sépare bientôt de magnifiques cristaux qui souvent atteignent un volume fort considérable.

Ainsi préparé, le sulfate de stanméthyle se présente sous la forme de prismes transparents qui s'opalisent à l'air. L'eau le dissout très-bien, surtout à chaud ; l'alcool ne le dissout pas d'une manière sensible, même à la température de l'ébullition. La chaleur le décompose intégralement; on observe ici, comme dans les cas de l'oxyde, le dégagement d'une vapeur piquante qui irrite fortement les yeux.

Soumis à l'analyse, le sulfate desséché m'a donné les résultats suivants :

I. 1^{gr},546 de matière séchée dans le vide m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,125 d'eau et 0,196 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},600 du même produit m'ont donné 0,134 d'eau et 0,213 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},440 du même produit desséché à 100 degrés au bain-marie m'ont donné 0,420 de sulfate de baryte.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	9,78	9,68	»	C^2..	12	9,83
Hydrogène...	2,54	2,48	»	H^3..	3	2,46
Étain.....	»	»	»	Sn..	59	48,36
Oxygène....	»	»	»	O...	8	6,57
Acide sulfuriq.	»	»	32,72	SO^2.	40	32,78
					122	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^2H^3Sn, O SO^3.$$

Formiate de stanméthyle.

L'acide formique étendu dissout très-bien l'oxyde de stanméthyle. L'évaporation de la liqueur fournit de beaux prismes. On obtient ce produit dans un état de pureté parfaite en comprimant les cristaux précédents entre des doubles de papier buvard, les reprenant par l'alcool et abandonnant la dissolution alcoolique à l'évaporation spontanée. Le sel se dépose alors sous la forme de prismes très-nets et transparents, qui s'opalisent par exposition à l'air. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel éprouve une décomposition partielle, la majeure partie se sublime et vient se condenser en prismes déliés contre les parois froides du tube.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},770$ de produit séché par exposition dans le vide sec m'ont donné 0,227 d'eau et 0,559 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},594$ d'un second échantillon m'ont donné 0,187 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	19,80	20,10	C^4..	24	20,17
Hydrogène...	3,27	3,48	H^4..	4	3,36
Étain.......	»	»	Sn..	59	49,58
Oxygène....	»	»	O^4 .	32	29,89
				119	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^2H^3Sn, O, C^2HO^3.$$

Acétate de stanméthyle.

L'acétate de stanméthyle se prépare exactement de la même manière que le formiate et présente avec ce sel les ressemblances les plus frappantes. Les solubilités sont comparables et les formes cristallines identiques. La chaleur le décompose partiellement; comme pour le sel précédent, la majeure partie se sublime et se condense sous la forme de prismes déliés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},466 de matière m'ont donné 0,194 d'eau et 0,457 d'acide carbonique.

Résultat qui, traduit en centièmes, donne les nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone.....	26,75	C^6...	36	27,07
Hydrogène. .	4,62	H^6..	6	4,51
Étain	»	Sn .	59	44,36
Oxygène.....	»	O^4. .	32	24,06
			133	100,00

et conduit à la formule

$$C^6H^6SnO^4 = C^4H^3O^3, C^2H^3Sn, O.$$

Butyrate de stanméthyle.

L'acide butyrique forme avec l'oxyde de stanméthyle une combinaison qui présente les analogies les plus complètes avec le formiate et l'acétate.

L'analyse de ce sel fournit les résultats suivants :

$0^{gr},400$ de matière m'ont donné 0,229 d'eau et 0,544 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent les nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone.....	37,08	C^{10}..	60	37,27
Hydrogène...	6,35	H^{10}..	10	6,21
Étain.......	»	Sn	59	36,67
Oxygène.....	»	O^4..	32	19,23
			161	100,00

L'acide valérique et l'acide caprylique se combinent avec l'oxyde de stanméthyle et forment des composés solubles dans l'alcool, qui cristallisent facilement et dont les formes cristallines sont identiques à celles des deux sels précédents.

Oxyde de sesquistanméthyle.

Lorsqu'on traite l'iodure de sesquistanméthyle par une dissolution de potasse, ce produit est décomposé, de l'iodure de potassium se forme ainsi qu'un oxyde correspondant qui se dissout dans l'excès d'alcali. Le mélange étant soumis à la distillation, l'oxyde passe avec la vapeur aqueuse et vient se condenser dans un récipient refroidi. On obtient de la sorte une liqueur aqueuse au fond de laquelle se dépose une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline. Cette dernière étant comprimée dans du papier buvard, puis soumise à la distillation, fournit un produit entièrement pur.

Ainsi purifié, l'oxyde de sesquistanméthyle se présente sous la forme de prismes incolores et transparents qui se volatilisent sans décomposition. L'eau le dissout en petite

quantité, l'alcool en proportions plus considérables. Ces dissolutions possèdent des réactions fortement alcalines, et saturent les acides les plus énergiques. Par une évaporation lente la dissolution alcoolique laisse déposer des cristaux assez volumineux.

Maintenu pendant quelque temps à une température voisine de celle de son point d'ébullition, il se dédouble en oxyde anhydre et en eau.

Les sels formés par l'oxyde de sesquistanméthyle sont presque tous solubles, cristallisent facilement, se volatilisent sans éprouver d'altération et possèdent une odeur piquante qui rappelle celle de l'iodure. Ils sont isomorphes avec ceux que forme l'oxyde de sesquistannéthyle.

Le *chlorure* et le *bromure de sesquistanméthyle* présentent la plus grande ressemblance avec les composés formés par le sesquistannéthyle.

Sulfate de sesquistanméthyle.

Ce composé s'obtient soit par double décomposition, en faisant réagir le sulfate d'argent sur l'iodure de sesquistanméthyle, soit en saturant l'acide sulfurique par l'oxyde de sesquistanméthyle. La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer de petits prismes incolores et très-brillants.

Son odeur assez forte, surtout lorsqu'on le chauffe, rappelle à un faible degré celle de l'iodure. L'alcool et l'eau le dissolvent avec facilité.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},462$ d'un premier échantilion m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,182 d'eau et 0,286 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},375$ du même produit m'ont donné 0,204 de sulfate de baryte.

III. $0^{gr},500$ d'un second échantillon m'ont donné 0,194 d'eau et 0,311 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},600$ du même produit m'ont donné 0,327 de sulfate de baryte.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.		Théorie.	
Carbone...	16,88	»	16,96	»	C^6..	36	17,06
Hydrogène.	4,37	»	4,31	»	H^9..	9	4,26
Etain....	»	»	»	»	Sn^2.	118	55,92
Oxygène...	»	»	»	»	O...	8	3,81
Ac. sulfuriq.	»	18,67	»	18,72	SO^3.	40	18,95
						211	100,00

D'où l'on déduit la formule

$$C^6H^9Sn^2, O, SO^3.$$

Formiate de sesquistanméthyle.

Une dissolution aqueuse d'acide formique un peu concentrée forme dans une solution saturée d'oxyde de stanméthyle un précipité floconneux que la chaleur redissout. On facilite la dissolution de ce produit en ajoutant de l'alcool à la liqueur. L'évaporation spontanée du liquide fournit de magnifiques cristaux prismatiques qui sont isomorphes avec le formiate de sesquistannéthyle.

Ce produit fond à une douce chaleur et se sublime complétement à une température plus élevée sous la forme de prismes déliés. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},452$ de matière m'ont donné 0,198 d'eau et 0,379 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},496$ du même produit m'ont donné 0,221 d'eau et 0,413 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	22,85	22,71	C^8....	48	23,07
Hydrogène..	4,86	4,92	H^{10}...	10	4,81
Etain......	»	»	Sn^2...	118	56,73
Oxygène ...	»	»	O^4....	32	15,39
				208	100,00

En effet, on a

$$C^8H^{10}Sn^2O^4 = C^2HO^3, C^6H^9Sn^2, O.$$

Acétate de sesquistanméthyle.

Ce composé se prépare de la même manière que le précédent, et présente les mêmes caractères extérieurs. Soluble dans l'alcool et l'éther en forte proportion, moins soluble dans l'eau, ce produit distille intégralement sans éprouver la moindre altération et se condense contre les parois froides du col de la cornue sous la forme de fines aiguilles très-brillantes.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},522$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,261 d'eau et 0,512 d'acide carbonique.

Résultat qui, traduit en centièmes, donne

			Théorie.	
Carbone	26,75	C^{10}.....	60	27,02
Hydrogène ...	5,54	H^{14}.....	12	5,40
Etain.	»	Sn^2.....	118	53,15
Oxygène... .	»	O^4......	32	14,43
			222	100,00

En effet, on a

$$C^{10}H^{12}Sn^2O^4 = C^4H^3O^3. C^6H^9Sn^2, O.$$

Les acides butyrique, valérique, caproïque et caprylique, se comportent à l'égard de l'oxyde de sesquistanméthyle exactement de la même manière que les acides acétique et formique et donnent naissance à des sels qui présentent avec eux la ressemblance la plus complète. Les analogies sont

telles, que je n'ai pas cru devoir en effectuer l'analyse.

Il ressort des faits que je viens d'exposer, relativement à l'histoire des stannéthyles, que l'étain forme avec le méthyle et l'éthyle trois composés définis qu'on peut formuler de la manière suivante :

$Sn E$,	$Sn Me$,
$Sn^2 E^3$,	$Sn^2 Me^3$,
$Sn E^2$,	$Sn Me^2$,

et qui correspondent aux oxydes d'étain

$$Sn O, \quad Sn^2 O^3, \quad Sn O^2.$$

Les deux premiers termes de ces séries peuvent fixer de l'oxygène, du chlore ou de l'iode, pour donner naissance à des composés entièrement comparables à ceux que forme l'étain lui-même et susceptibles de se séparer intacts des corps auxquels ils se sont unis, fonctionnent ainsi comme de véritables corps simples tant que l'équilibre de leur molécule n'est pas altéré. Quant au dernier terme de chacune de ces séries d*istannéthyle* ou *distanméthyle*, il est incapable de s'unir soit à l'oxygène, soit au chlore et à ses analogues, résultat dont il est facile de se rendre compte, si l'on songe que ce terme représente la limite de saturation pour les combinaisons de l'étain. Soumet-on le distannéthyle, par exemple, à l'action de ces corps, il perd du méthyle ou de l'éthyle qui se dégagent sous forme d'oxyde ou de chlorure, en même temps qu'il repasse à l'état de monostannéthyle ou de sesquistannéthyle, substances qui, n'ayant pas atteint la limite de saturation, sont aptes à contracter des combinaisons avec le chlore, le brome, l'iode, etc., et par suite à reproduire les composés que nous avons précédemment étudiés.

Si nous examinons maintenant les nombres relatifs aux densités de vapeur de ces différents composés, nous voyons que, tandis que les formules par lesquelles nous avons représenté les chlorure, bromure, iodure de stannéthyle cor-

respondent à 2 volumes de vapeur, celles qui servent à exprimer la composition des chlorure, bromure, iodure de sesquistannéthyle correspondent à 4 volumes.

La formule du distannéthyle

$$SnE^2$$

représente également 2 volumes de vapeur ainsi que celle du bichlorure d'étain

$$SnCl^2,$$

composé qui présente avec lui le parallélisme le plus parfait. Or si l'on considère que la molécule de tous les corps volatils, dont l'équivalent peut être déterminé rigoureusement par des méthodes chimiques, représente toujours 4 volumes de vapeur, il conviendra de doubler toutes les formules des composés du stannéthyle. On devra, par suite, formuler tous ces composés de la manière suivante :

Sn^2E^4	=	4 vol. vap.	Distannéthyle ou mieux tétrastannéthyle.
Sn^2E^3Cl	=	id.	Chlorure de sesquistannéthyle.
$Sn^2E^2Cl^2$	=	id.	Chlorure de stannéthyle.
....			
Sn^2Cl^4	=	id.	Bichlorure d'étain (1).

Pour compléter cette intéressante série dont le distannéthyle forme le premier terme, il resterait à découvrir le produit

$$Sn^2ECl^3 = 4 \text{ volumes vapeur},$$

ces divers composés appartenant tous au même type.

Or la filiation que nous exprimons ici relativement à la formation de ces produits, n'est pas un pur jeu d'imagination, et la façon dont l'iode se comporte à l'égard du distanné-

(1) On a pareillement :

Sn^2E^4	=	4 vol. vap.	Tétrastannéthyle,
Sn^2E^3Me	=	»	Méthyltristannéthyle,
$Sn^2E^2Me^2$	=	»	Diméthyl-distannéthyle,
Sn^2EMe^3	=	»	Triméthylstannéthyle,
Sn^2Me^4	=	»	Tétrastanméthyle.

thyle le démontre de la manière la plus nette. En effet, le distannéthyle est-il en excès relativement à l'iode, évite-t-on une trop grande élévation de température, un équivalent d'éthyle est éliminé sous forme d'iodure, tandis qu'on voit apparaître en même temps cette huile à odeur si pénétrante que nous avons désignée sous le nom d'iodure de sesquistannéthyle; double-t-on la proportion d'iode et favorise-t-on la réaction à l'aide de la chaleur au lieu d'avoir recours à des affusions d'eau froide dans le but de la modérer, il y a séparation d'une seconde molécule d'éthyle à l'état d'iodure et formation d'une matière cristallisable en beaux prismes incolores dépourvus d'odeur et qui n'est autre que l'iodure de stannéthyle. Enfin fait-on agir un excès d'iode, tout l'éthyle se sépare à l'état d'iodure et l'on obtient finalement de l'iodure rouge d'étain. Tel est le résultat qu'on obtient en chauffant en vases clos un excès d'iode soit avec le distannéthyle, soit avec les iodures de sesquistannéthyle et de stannéthyle. Du distannéthyle on repasse de la sorte au diiodure par de simples phénomènes de substitution.

Les combinaisons éthylées et méthylées de l'étain vérifient donc de la manière la plus complète l'hypothèse que je proposais au début de ce travail, savoir : que les corps qu'on désigne sous le nom de radicaux sont des composés chez lesquels la saturation n'est pas satisfaite. Cette limite est-elle atteinte dans un produit, celui-ci présente à l'égard de la combinaison la neutralité la plus absolue. Pour qu'un corps puisse jouer le rôle d'un radical, il doit donc tout à la fois être au-dessous de la limite de la saturation, et présenter une stabilité telle, que l'équilibre de son groupement ne soit rompu ni par l'affinité des corps simples avec lesquels on le met en contact pour les éléments qui entrent dans sa constitution, ni sous l'influence des forces qu'on fait intervenir pour le séparer des combinaisons dans lesquelles il est engagé.

SUR LA COMPOSITION DE LA PEAU DES VERS A SOIE;

PAR M. E. PELIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 27 décembre 1858.)

En poursuivant mes études sur les phénomènes chimiques et physiologiques qui président au développement et aux métamorphoses des vers à soie, j'ai été conduit à soumettre à l'analyse élémentaire chacune des substances organiques que j'ai pu séparer de la feuille de mûrier et de cet insecte dans ses différents états. En attendant que je sois en mesure de terminer cette partie de mon travail, qui est, en ce qui concerne les substances organiques, la suite et le complément des recherches que j'ai publiées en 1853 sur la répartition des substances minérales que contient la feuille de mûrier entre les différents produits élaborés par le ver à soie, je crois devoir appeler l'attention de l'Académie sur la nature et la composition de la substance organique qui forme la peau de cet insecte.

M. Lassaigne a montré en 1843 qu'en traitant, par une dissolution concentrée de potasse, des peaux de ver à soie, celles-ci restent intactes tandis que les tissus qui composent le squelette des animaux supérieurs de l'échelle zoologique sont immédiatement détruits. Des vers à soie entiers mis en contact avec ce liquide bouillant laissent une sorte de fourreau tégumentaire qui, en raison de sa transparence, permet de distinguer facilement les nombreuses ramifications des trachées. M. Lassaigne a reconnu le même tissu chez d'autres insectes et il l'a considéré comme identique avec la substance dure et coriace qui forme les élytres et une partie du corps de plusieurs coléoptères, substance désignée antérieurement par M. Odier sous le nom de *chitine*, étudiée plus tard par M. Payen et tout récemment par M. Berthelot.

On sait que la chitine ne renferme que la moitié ou le tiers de l'azote que contiennent les matières azotées ordinaires, telles que l'albumine, la fibrine, etc., en un mot que les matières neutres qui occupent la place la plus importante dans la constitution chimique des animaux, et qui, présentant toutes la même composition élémentaire, sont connues sous le nom générique de *protéine*. M. Payen a trouvé 9 pour 100 d'azote dans la chitine extraite de la carapace de l'écrevisse et des téguments du ver à soie. L'analyse de ces mêmes enveloppes, purifiées par la potasse, par l'alcool, l'éther et l'acide acétique, m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Carbone	48,13	47,38
Hydrogène	6,90	7,02
Azote	8,30	6,15
Oxygène	36,67	39,45
	100,00	100,00

D'autres téguments, soumis à plusieurs reprises aux traitements énergiques qui sont employés pour obtenir à l'état de pureté la cellulose des végétaux, renfermaient, après dessiccation à 110 degrés, de 5,8 à 6,7 pour 100 d'azote.

Les propriétés de la chitine, si différentes de celles de la protéine, m'ont conduit à faire, depuis plusieurs années, bien des tentatives dans le but de séparer des peaux de ver à soie, la cellulose, que d'après leur origine, leur aspect, leur résistance aux agents chimiques, leur composition même, je supposais devoir y exister.

Une des principales difficultés de ce genre de recherches consiste dans la rareté même de ces enveloppes qui ne forment qu'une bien faible partie de l'insecte; pendant plusieurs années j'ai été obligé, faute de matière, à remettre jusqu'à la saison nouvelle la continuation d'une expérience commencée.

Néanmoins une circonstance fortuite a mis à ma disposi-

tion une grande quantité de vers; en 1856, M. André Jean faisait à Neuilly, sous les auspices de la Société d'Encouragement, une de ces éducations dont les merveilleux résultats ont été brusquement anéantis par l'échec si regrettable qu'il a subi cette année ; les feuilles de mûrier lui ayant manqué alors que ses vers étaient à moitié environ de leur développement, il fut obligé d'en sacrifier un grand nombre qui, conservés dans l'alcool, m'ont permis de mener ce travail à bonne fin.

Pensant que si la chitine est formée de cellulose et d'une matière azotée, celle-ci doit être détruite la première par l'emploi d'agents chimiques convenablement choisis, j'ai traité à plusieurs reprises les vers à soie frais ou conservés dans l'alcool, d'abord par des dissolutions concentrées et chaudes de potasse caustique qui dissout ou désagrége leurs différents organes et les débris de feuilles qui se trouvent dans leur tube intestinal, puis par l'acide sulfurique étendu; les peaux qui restent entières, après ce traitement, sous forme de tubes transparents ouverts des deux bouts, ont été lavées, desséchées, et mises en contact avec l'acide sulfurique à 6 équivalents d'eau; elles avaient perdu 44 pour 100 de leur poids; elles contenaient encore 5,8 pour 100 d'azote.

Dans ces derniers temps, j'ai fait usage, après ces tentatives et beaucoup d'autres que je passe sous silence, du permanganate de potasse, qui, comme on sait, modifie, en les oxydant, la plupart des matières organiques. Après un contact pendant plusieurs heures à chaud, ou pendant plusieurs jours à froid, avec une dissolution saturée de ce sel, les téguments imprégnés d'oxyde de manganèse et de l'excès de permanganate, ont été traités par le bisulfite de soude, puis, après lavage, par l'acide chlorhydrique. La matière qui résulte de cette série de traitements est blanche et feutrée ; elle ressemble, à s'y méprendre, à la pâte de chiffons blanchie au chlore qui sert à fabriquer le papier, c'est-à-dire à la

cellulose pure. Mais la quantité d'azote qu'elle renferme ne diminue pas sensiblement.

Une autre portion de vers a été traitée successivement par la potasse, par le permanganate de potasse, par le sulfite de soude, l'acide chlorhydrique, etc., comme dans l'expérience précédente. La matière feutrée qui ne dégageait plus d'ammoniaque par une ébullition prolongée avec une dissolution de potasse, a été mise en contact, dans un creuset d'argent, avec cet alcali dissous dans très-peu d'eau, de manière à former une pâte épaisse qui a été chauffée à 100 degrés pendant une huitaine de jours. Dans ces conditions, la matière azotée disparaît peu à peu et dégage sans cesse une notable quantité d'ammoniaque. De même qu'avec les matières albuminoïdes, il se produit une espèce de savon alcalin; car l'addition d'un acide dans le liquide filtré détermine la précipitation d'un acide gras; il se forme également de l'oxalate de potasse, ainsi que cela arrive avec la cellulose elle-même.

Comme la matière insoluble provenant des peaux avait très-notablement diminué, j'ai dû arrêter l'opération avant que le dégagement d'ammoniaque ait cessé de se produire. J'avais détruit ainsi 65 pour 100 de la matière employée, et ce qui me restait contenait encore 6,2 pour 100 d'azote.

Ces expériences tendent à établir que la chitine qui compose ces téguments est une substance définie, homogène; ou bien qu'elle consiste en un mélange ou en une combinaison de deux ou de plusieurs substances qui s'altèrent simultanément sous l'influence des agents chimiques dans des conditions telles, que le résidu intact renferme encore ces substances presque dans les mêmes proportions.

Dans le but de résoudre cette question, j'examinai au microscope, avec le concours expérimenté de M. Decaisne, la chitine du ver à soie purifiée par les moyens énergiques que je viens de décrire; nous reconnûmes facilement qu'en traitant ces peaux, préalablement ramollies dans l'eau, par

l'acide sulfurique et l'iode, on voit apparaître çà et là au milieu des téguments colorés en jaune brun qui forment la partie la plus importante de la masse, des plaques irrégulières qui présentent une belle coloration bleue. On sait que la production de cette matière bleue est un des moyens les plus sûrs de constater l'existence de la cellulose.

Cette coloration se produit d'une manière plus facile encore, en traitant par l'acide sulfurique les peaux qu'on a laissées séjourner pendant quelques jours dans une faible dissolution alcoolique d'iode. Traitées sur le porte-objet du microscope par une ou deux gouttes d'acide sulfurique, ces peaux, qui sont brunes, prennent d'abord une couleur plus foncée et on y distingue de nombreuses plaques membraneuses d'un ton verdâtre qui deviennent bientôt d'un beau bleu indigo, par suite de l'évaporation de l'iode en excès.

Enfin une expérience récente m'a conduit à isoler la cellulose contenue dans la chitine du ver à soie.

M. le docteur Schweitzer, de Zurich, a fait connaître, il y a un an environ, la propriété singulière et bien inattendue dont jouissent certains composés de cuivre et d'ammoniaque de dissoudre instantanément la cellulose, la soie et quelques autres substances organiques. Le composé auquel il a d'abord reconnu cette faculté qu'il désigne sous le nom d'*oxyde de cuprammonium* et auquel il assigne la formule

$$2\,AzH^3,\,Cu\,O,$$

s'obtient en traitant par l'ammoniaque liquide en excès l'hyposulfate de cuivre basique, $4CuO, S^2O^5$; il se forme de l'hyposulfate double de cuivre et d'ammoniaque dont la composition est représentée par cette formule :

$$2\,AzH^3,\,Cu\,O,\,S^2O^5;$$

l'eau mère dont on a séparé ce sel, qui cristallise facilement, est en partie formée d'oxyde de cuprammonium. C'est le nouveau dissolvant de la cellulose.

Comme la préparation de cette liqueur est assez longue.

M. Schweitzer a cherché si d'autres préparations analogues ne donneraient pas le même résultat : il a reconnu que le sous-sulfate vert de cuivre dissous dans un excès d'ammoniaque possède les mêmes propriétés dissolvantes.

Dès que j'eus connaissance de ce fait, je m'empressai de soumettre les peaux de ver à soie à l'action de ce réactif, bien qu'on ait annoncé qu'il est sans action sur la chitine. Ignorant d'abord le mode de préparation suivi par M. Schweitzer, j'essayai d'employer la dissolution bleue qu'on obtient si facilement en mettant le cuivre divisé en contact avec l'air et l'ammoniaque liquide. Il suffit, en effet, de verser à plusieurs reprises sur de la tournure de cuivre dont on remplit une allonge verticale une certaine quantité d'alcali volatil pour obtenir une dissolution bleue qui se produit avec dégagement de chaleur et formation de fumées blanches, et qui consiste probablement en azotite basique de cuivre et d'ammoniaque avec excès d'alcali. Je reviendrai prochainement sur la composition exacte de ce corps.

Introduit dans cette dissolution, le coton se transforme d'abord en une gelée épaisse qui disparaît bientôt par l'agitation et par l'addition d'une certaine quantité d'eau. On filtre la liqueur sur de l'amiante, car elle perfore immédiatement un filtre en papier. L'addition d'un acide employé en excès fait naître un précipité blanc, gélatineux, qui est la cellulose inaltérée, mais dépourvue, bien entendu, de son organisation primitive.

Ce réactif n'est qu'une légère variante de celui de M. Schweitzer ; mais sa préparation, beaucoup plus facile, peut être faite par tous ceux qui s'occupent de physiologie expérimentale. Il dissout un poids de cellulose à peu-près égal à celui du cuivre qu'il contient.

Les peaux de ver à soie, après avoir été soumises aux traitements que j'ai indiqués, abandonnent à cette dissolution une faible partie de matière. L'acide chlorhydrique fait naître dans la liqueur filtrée sur l'amiante un précipité gélatineux qu'on lave à l'eau bouillante et qui, sur le

porte-objet du microscope, se colore en bleu, comme la cellulose pure, sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique (1).

Ainsi la cellulose existe dans le tissu tégumentaire du ver à soie, si cette coloration en bleu est un caractère spécifique de cette substance. On sait qu'elle a déjà été reconnue par M. Schmidt et par MM. Lœwig et Kolliker dans toute une classe d'animaux inférieurs, dans les tuniciers.

Quant à la chitine qu'on rencontre dans un assez grand nombre d'autres animaux invertébrés et qu'on a plus particulièrement signalée dans le homard, la langouste, l'écrevisse, les cantharides, etc., je suis porté à croire qu'une nouvelle étude conduira à y reconnaître aussi la présence de la cellulose. Il est en effet probable que cette substance est la même, quelle que soit son origine, lorsqu'elle a été soumise aux mêmes procédés de purification. J'ai fait quelques essais sur la membrane cornée qui forme en partie la carapace du homard; soumise aux traitements que j'ai décrits, elle donne avec l'iode et l'acide sulfurique une belle coloration bleue ou violette : je crois, sans en être encore certain, qu'elle contient de la cellulose.

En résumé, si les faits que j'ai observés se généralisent, le chitine cesserait d'être une substance particulière pour devenir un mélange ou une combinaison de deux substances organiques : l'une non azotée, la cellulose; l'autre azotée, appartenant par sa composition à la classe des substances albuminoïdes ou protéiques qui renferment, comme on sait, en centièmes, 50 à 53 de carbone, 6, 5 à 7 d'hydrogène, 16 à 18 d'azote. Un mélange de 2 parties de protéine et de 1 partie environ de cellulose aurait la composition que j'ai assignée ci-dessus aux peaux de ver à soie.

La résistance de la chitine à l'action des réactifs qui détruisent si facilement les matières protéiques quand elles

---

(1) On avait pris soin d'éviter tout contact entre les peaux de ver à soie et le papier, le linge, etc., pouvant introduire de la cellulose dans le produit soumis aux opérations que j'ai décrites.

sont isolées, tendrait à la faire considérer plutôt comme une combinaison que comme un simple mélange de ces deux substances qui jouent dans l'organisation des plantes et des animaux un rôle si essentiel.

Les recherches publiées récemment par M. Berthelot sur la transformation de la chitine en glucose viennent d'ailleurs à l'appui de l'opinion que je viens d'énoncer.

J'ajouterai en terminant qu'au point de vue philosophique il n'est pas sans intérêt de montrer que les moyens mis en œuvre pour la formation des êtres paraissent toujours plus simples à mesure qu'ils nous sont mieux connus. Ainsi l'enveloppe extérieure, plus ou moins résistante, des animaux et des plantes ne serait composée que de deux substances, la cellulose et la protéine; la cellulose, qui existe dans les végétaux et dans les animaux inférieurs; la cellulose et la protéine, qui se rencontreraient dans les animaux d'un ordre plus élevé; la protéine seule, qui forme les tissus des animaux vertébrés.

NOTE SUR LA ROTATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE DES LIQUIDES DANS LES AIMANTS CREUX;

Par M. A. BERTIN.

Dans un Mémoire sur la rotation électromagnétique des liquides (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 326), j'ai avancé que cette rotation était de même sens à l'intérieur et à l'extérieur d'un aimant creux, et que la rotation intérieure changeait de sens quand on remplaçait l'aimant par une bobine creuse polarisée de la même manière. J'en ai conclu que les actions électromagnétiques d'une bobine creuse et d'un aimant creux sont de même signe à l'extérieur et de signes contraires sur les courants placés dans leur intérieur.

Les courants dont il s'agit sont horizontaux, l'aimant et la bobine qui les font mouvoir ont une position verticale et leurs pôles sont tournés dans le même sens. De plus, les courants mobiles sont placés de la même manière par rapport à la ligne neutre, et comme dans ce cas la ligne neutre passe par les pôles de l'aimant qu'elle coupe à angle droit, il est essentiel que les deux liquides, intérieur et extérieur, soient tous deux entre les pôles ou tous deux en dehors. Cette condition remplie, ils peuvent d'ailleurs être à la même hauteur ou à des hauteurs différentes.

J'ai le regret d'être en désaccord sur tous ces points avec un savant d'une aussi grande autorité que M. de la Rive. En citant l'opinion contraire émise dans son *Traité d'Electricité*, je n'avais pour but que de signaler une erreur de peu d'importance dans un livre d'une grande valeur scientifique et que tous les amis de la science doivent s'efforcer d'améliorer. Mais M. de la Rive ne reconnaît pas cette erreur; il m'oppose des expériences nouvelles que je vais examiner en peu de mots, et qui le conduisent toujours à la même conclusion : « Réellement la rotation du mercure a » lieu dans un aimant creux en sens contraire du sens dans » lequel elle a lieu en dehors... Je n'ai trouvé à cette règle » qu'une seule exception que j'indique à la fin. » (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LVI, page 284.)

1°. Voyons d'abord cette prétendue exception. En plongeant dans une éprouvette pleine de mercure un aimant creux de 100 millimètres de longueur, et faisant passer le courant du centre à la circonférence du vase, M. de la Rive a vu que les rotations intérieure et extérieure étaient de sens contraires près du sommet de l'aimant, mais qu'à partir de 2 à 3 millimètres du sommet, elles devenaient de même sens, « *de sorte qu'il est vrai de dire que dans ce cas et dans ce cas seulement* » j'ai raison. Mais *ce cas* comprend les 94 centièmes de la longueur de l'aimant. De l'aveu de M. de la Rive lui-même, son aimant agit, comme je l'ai af-

firmé, sur les 94 centièmes de sa longueur : 2 à 3 millimètres à chaque bout présentent seuls une action différente. Ce qui se passe près du sommet est donc plutôt l'exception que la règle : c'est une anomalie singulière qui a peut-être sa raison d'être dans la manière dont les courants traversent le mercure, peut-être aussi dans la constitution anormale de l'aimant. Le pôle d'un aimant étant le point où l'action change de signe (*Traité d'Electricité,* page 248), il faudrait conclure des changements observés sur celui-ci que chaque face a son pôle, l'extérieure au sommet, et l'intérieure à 2 ou 3 millimètres du sommet. Lorsque les niveaux du liquide sont compris entre ces deux pôles, ils ne sont plus placés de la même manière par rapport aux pôles qui agissent le plus énergiquement sur eux, et les deux rotations doivent être de sens contraires.

J'aurais bien désiré reproduire cette rotation anormale avec les liquides que j'emploie habituellement; mais je n'y suis point parvenu. Je me suis procuré un tube d'acier trempé de 132 millimètres de hauteur, 32 millimètres de diamètre intérieur et 5 millimètres d'épaisseur. Je l'ai aimanté dans une hélice, sans toutefois être parvenu à lui donner une aimantation énergique. Je l'ai enfilé sur un cylindre en bois qui le maintenait verticalement, le pôle austral en haut. J'ai placé sur ce cylindre un petit vase annulaire à fond de bois de 30 millimètres de diamètre, et j'ai centré sur celui-ci le vase à rotation décrit *fig.* 1 de mon Mémoire. J'ai versé du sulfate de cuivre dans les deux vases et je l'ai mis à la même hauteur à l'aide d'un siphon. Ayant ensuite réuni par un fil de cuivre l'anneau extérieur du petit vase et l'anneau intérieur du grand, j'ai attaché le pôle positif d'une pile de 3 éléments au centre du petit vase, et j'ai fait passer à travers les deux liquides un courant centrifuge. L'aimant étant d'abord tout entier au-dessous des deux vases, la rotation des deux liquides était *droite* (comme celle des aiguilles d'une montre). En glissant le tube ai-

manté entre les deux vases, la rotation s'est arrêtée dans tous les deux quand le sommet de l'aimant a dépassé le niveau de 3 à 4 millimètres. A partir de ce moment, l'aimant étant élevé de plus en plus, la rotation a changé de sens, elle est devenue *gauche* dans les deux vases, et elle est allée en s'accélérant jusqu'à ce que le milieu de l'aimant fût au niveau du liquide. Mêmes résultats avec l'aimant plongé dans du sulfate de cuivre. Mêmes résultats encore avec deux vases annulaires mastiqués sur le bout de l'aimant et renfermant deux anneaux liquides, l'un intérieur, l'autre extérieur, d'environ 1 centimètre de largeur. Cette disposition, que j'avais adoptée pour mieux voir ce qui se passait dans le voisinage du pôle, m'a toujours montré les deux rotations s'arrêtant ensemble à 3 ou 4 millimètres du sommet, et à partir de ce point changeant toutes deux pour rester toujours de même sens l'une par rapport à l'autre. Il faut remarquer seulement que dans le voisinage du pôle la rotation est très-lente ; une légère dénivellation des deux liquides suffit pour produire des rotations de sens contraires, anomalie qui disparaît dès que le siphon a ramené les deux liquides au même niveau.

2°. M. de la Rive m'oppose encore l'expérience que voici : « Le mercure placé dans un tube de fer entouré d'une » hélice traversée par un *fort* courant électrique éprouve » la même rotation électromagnétique que si le tube n'y » était pas, et cependant, suivant M. Bertin, il devrait » éprouver des rotations contraires dans les deux cas, puis» que dans le premier c'est l'action du fer doux aimanté et » non celle de l'hélice qui détermine la rotation, *ainsi qu'il* » *est facile de le démontrer.* » (Page 284.) Certes si cette démonstration était faite, l'expérience serait concluante. Mais il me semble au contraire que l'action de la bobine croissant indéfiniment avec l'intensité du courant, tandis que l'aimantation du fer doux ne croît que jusqu'à une certaine limite, les courants *forts* doivent faire prédominer l'action

de la bobine. La question de la prédominance de l'action du tube étant ainsi écartée, revenons à la question du sens de cette action, qui seule est agitée. Si la bobine creuse et l'aimant creux exercent à l'intérieur des actions *de même signe,* comme le veut M. de la Rive, l'introduction d'un tube de fer doux dans une bobine creuse devra *accélérer* la rotation du liquide placé à l'intérieur; mais si ces actions sont de *signes contraires*, comme je le prétends, la rotation sera *ralentie*. Entre l'accélération et le ralentissement il n'y a pas à se tromper. Or que dit l'expérience? Elle nous apprend immédiatement que la rotation est toujours ralentie, que dans certains cas elle peut être détruite; je ne crois pas qu'il soit possible de la faire changer de signe. Cette action retardatrice des tubes de fer doux m'était connue depuis longtemps; l'objection de M. de la Rive m'a forcé à l'étudier de plus près.

Dans le creux d'une bobine plate de 24 millimètres d'épaisseur, j'ai placé une grosse virole en fer de 52 millimètres de hauteur, 12 millimètres d'épaisseur et 37 millimètres de diamètre intérieur. Dans cette virole j'ai mis un petit vase annulaire de 35 millimètres de diamètre. La bobine et le vase étant traversés par deux courants distincts, chacun de 3 éléments, la rotation du liquide, qui était à peu près nulle, devenait extrêmement rapide quand on enlevait la virole, pour retomber presque à rien quand on la replaçait.

Désirant étudier l'influence de l'épaisseur, j'ai placé mon petit vase au centre de la grosse bobine, *fig.* 2 de mon Mémoire. La bobine était traversée par le courant de 5 éléments et le vase par celui de 2 autres. La rotation du liquide était excessivement rapide; elle était *droite* quand le courant était centrifuge et le pôle austral de la bobine en haut. En introduisant dans la bobine un tube en tôle semblable à un tuyau de poêle qui en recouvrait toute la paroi interne, j'ai vu immédiatement la vitesse du liquide diminuer. Le ralentissement est devenu plus sensible

quand j'ai placé un deuxième tuyau dans l'intérieur du premier. Un troisième tuyau a réduit la vitesse à un tour par minute. Un quatrième l'a fait disparaître presque entier. Je n'ai plus aperçu le moindre mouvement quand j'ai introduit autour du vase, soit un tube de 2 millimètres d'épaisseur, soit la virole de 12 millimètres. En forçant ainsi l'épaisseur du noyau, je cherchais à changer le sens de la rotation, je n'y suis point parvenu. Mes expériences et quelques inductions plausibles me portent à admettre que ce changement est impossible. Notons encore que la destruction complète de la rotation ne s'observait que quand le vase était au milieu de la bobine, ce que j'explique en remarquant que l'action intérieure de la bobine est à peu près constante, tandis que celle du noyau aimanté est maximum en son milieu. Inutile d'ajouter que le liquide reprenait progressivement sa vitesse primitive quand on enlevait successivement tous les tubes qui gênaient l'action de la bobine.

Ces expériences me paraissent concluantes ; elles me confirment dans cette idée que les actions intérieures d'une bobine creuse et d'un aimant creux sont de signes contraires, comme je l'ai avancé.

3°. Une seconde expérience de M. de la Rive, faite avec des tubes de fer placés sur le pôle d'un électro-aimant, lui a donné des résultats très-compliqués, parmi lesquels le plus saillant est la rotation en sens contraire du mercure à l'intérieur et à l'extérieur des tubes. De plus la rotation intérieure change de sens à une petite distance du pôle de l'électro-aimant, et la rotation extérieure en change également au-dessus du sommet du tube. J'ai le regret de n'avoir pu constater aucun de ces faits.

Ma grosse bobine ayant toujours le pôle austral en haut, sur son noyau en fer de 7 centimètres j'ai d'abord posé le petit vase à rotation de l'expérience précédente ; traversé par un courant centrifuge, le liquide tournait rapidement à *droite*. Ayant placé autour de ce vase un tube en tôle de 2 milli-

mètres d'épaisseur, 41 millimètres de diamètre intérieur et 12 centimètres de longueur, j'ai vu la rotation du liquide se ralentir, mais elle est restée *droite*. En élevant le vase dans l'intérieur du tube, la rotation est toujours restée *droite*. La rapidité a seulement augmenté en approchant du sommet, et elle est devenue très-rapide, mais sans changer de sens, quand le vase a été placé sur le sommet du tube.

Le grand vase annulaire de 45 mètres de diamètre intérieur, traversé également par un courant centrifuge, donnait également une rotation *droite* quand il était posé sur le pôle austral de l'électro-aimant. Cette rotation gardait le même sens quand on mettait au milieu du vase le tube de fer, et qu'on élevait le vase le long du tube depuis sa base jusqu'au sommet et au delà. La rapidité seule était variable, quoiqu'un peu moins que pour le liquide intérieur.

En réunissant par un fil de cuivre l'anneau intérieur du grand vase et l'anneau extérieur du petit, on avait deux vases à rotation, l'un intérieur et l'autre extérieur : quand on y faisait passer un courant centrifuge, la rotation était *droite* dans tous les deux et restait *droite* quand on montait les deux vases le long du tube central à une hauteur quelconque, gardant toujours le même sens en dedans et en dehors et changeant seulement de vitesse.

Ces résultats, trouvés avec un tube en fer de 12 centimètres, se sont reproduits identiquement, quant au sens du moins, et avec un tube de 18 centimètres et avec un tube de 30 centimètres formé par la superposition des deux premiers. Ils se sont reproduits encore de la même manière quand le tube de 12 centimètres, au lieu d'être en contact avec le noyau de l'électro-aimant, en était éloigné à des distances qui ont varié de 5 à 52 millimètres.

Ces phénomènes ont une constance et une netteté qui ne me permettent pas de supposer que je sois tombé sur une anomalie. Ils ne peuvent s'expliquer qu'en supposant que le tube de fer placé sur le pôle austral de l'électro-aimant,

est formé d'une série de pôles austraux ou qu'il est, suivant l'expression de M. du Moncel, un pôle épanoui. Si le pôle austral du tube était en haut, on verrait la rotation diminuer à mesure qu'on s'en approche, et la ligne de moindre action serait près du sommet, tandis qu'elle est tout près de la base. Si au contraire l'action du tube n'est pas concentrée en un point, mais répandue sur toute sa surface, elle sera d'autant plus sensible que le vase sera plus près de la base, puisque, quand il monte, la portion supérieure du tube, qui agit en sens contraire de celle qui est au-dessous, diminue de plus en plus.

Cette constitution de l'aimant formé par une armature est bien éloignée de celle des aimants de Coulomb. Mais on peut dire que tous les travaux de ce grand physicien sont peu applicables aux aimants considérés dans leurs relations avec les courants. Les aimants formés par l'électricité ont leurs pôles bien plus près de l'extrémité que les aimants de Coulomb. Les divers barreaux d'un faisceau aimanté dans une hélice n'ont pas leurs pôles placés de la même manière. Et puis qu'est-ce que ce point neutre que nous appelons pôle dans les expériences électromagnétiques, et qu'a-t-il de commun avec le pôle de Coulomb, centre des forces qui agissent à l'infini? L'électromagnétisme nous pose à chaque instant sur les aimants des problèmes qui auraient besoin d'être étudiés.

En résumé, je suis obligé de maintenir dans toute son intégrité la loi que j'ai posée pour l'action électromagnétique des aimants creux. Cette loi régit tous les faits que j'ai observés et elle n'est d'ailleurs qu'un corollaire de la loi fondamentale de l'électromagnétisme. Le pôle austral d'un aimant poussant tous les courants sur lesquels il agit vers leur droite, tandis que le pôle boréal les pousse tous vers leur gauche, il en résulte que quand un aimant creux agit

sur des courants horizontaux rayonnant dans le même sens autour de son axe, ces courants seront tous poussés du même côté, et tourneront dans le même sens autour de l'axe de l'aimant. Il importe peu qu'ils soient intérieurs ou extérieurs, il suffit qu'ils soient placés de la même manière par rapport à la ligne neutre.

Je ne puis terminer cette Note sans proposer une explication des différences que mes expériences présentent avec celles d'un homme aussi habile que M. de la Rive. Les liquides sur lesquels j'opère sont toujours traversés par des courants horizontaux. En est-il toujours de même dans les expériences sur le mercure? Evidemment non, car plusieurs causes tendent à y produire des courants obliques ou verticaux. M. Poggendorff a déjà signalé dans le mercure des rotations anormales qui l'ont embarrassé longtemps et qui tenaient simplement à une obliquité des courants qu'il ne soupçonnait pas (*Annales de Poggendorff*, tome LXXVII, page 32.) L'influence de cette obliquité est évidente, puisque chaque direction de courant correspond à une ligne neutre différente, de telle sorte que, quelle que soit la position du courant, on peut toujours lui assigner une direction qui produise une rotation dans un sens déterminé.

J'ai eu la curiosité d'étudier d'une manière générale toutes ces lignes neutres, en laissant de côté celle des courants verticaux qui est une droite perpendiculaire à l'aimant en son milieu, toutes les autres sont données par la même équation

$$\frac{r'}{r} = \sqrt[3]{1 + \frac{l}{x}}$$

(page 317 de mon Mémoire), pourvu qu'on prenne pour axe des y une ligne menée par le pôle parallèlement au courant. Toutes aussi peuvent être tracées par la construction indiquée *fig.* 5 de mon Mémoire. P et Q étant deux points dont les distances aux pôles

soient dans le rapport n, prenons $AD = \frac{l}{n^3 - 1}$, et menons par le point D une droite parallèle à la direction du courant, elle coupera le cercle décrit sur PQ en deux points tels que c qui appartiennent à la ligne neutre. On trouve ainsi des courbes qui passent par le pôle où leur tangente est parallèle à la direction du courant, et qui en général ne sont pas symétriques autour de l'axe de l'aimant; il n'y a d'exception que pour la ligne neutre des courants horizontaux. Celle-ci est la seule dont j'ai parlé dans mon Mémoire : je lui assigne, page 318, une équation qui peut se mettre sous la forme plus simple $y = nx\sqrt{1 + n^2}$; elle a pour asymptote précisément la ligne neutre de M. Poggendorff.

ANALYSE DE LA CRONSTEDTITE, ESPÈCE MINÉRALE;

Par M. A. DAMOUR.

La composition de la cronstedtite, minéral essentiellement formé d'oxyde de fer, de manganèse, de magnésie, de silice, unis à une certaine proportion d'eau, a été déterminée pour la première fois, en 1821, par M. Steinmann. D'après l'analyse faite par ce chimiste, l'oxyde de fer contenu dans cette espèce se trouverait en entier à l'état de protoxyde. M. de Kobell ayant présumé que le fer devait plutôt y exister en partie à l'état de protoxyde, et en partie à l'état de sesquioxyde, présenta une formule plus simple que celle qui résultait des recherches de M. Steinmann. Il était bon de s'assurer toutefois si l'expérience confirmerait l'opinion de M. de Kobell, et c'est pour obtenir plus de certitude à ce sujet

qu'il m'a paru utile de faire une nouvelle analyse sur la cronstedtite. L'Ecole impériale des Mines ayant fait récemment l'acquisition d'un très-bel échantillon de cette substance, jusqu'à ce moment très-rare dans les collections, M. de Senarmont a eu l'obligeance de m'en remettre quelques fragments pour faciliter l'examen que je m'étais proposé. La faible quantité de matière mise à ma disposition ne m'a pas permis de réitérer mes expériences; j'ai dû m'en tenir à une seule analyse, et voici la méthode à laquelle je me suis arrêté.

$1^{gr},0750$ du minéral réduit en poudre fine et placé dans une nacelle en platine ont été introduits dans un tube de même métal et exposés à la température du rouge moyen, au milieu d'un courant de gaz acide carbonique sec. On a recueilli, dans un tube rempli de fragments de ponce humectés d'acide sulfurique, l'eau qui s'est dégagée du minéral par l'action de la chaleur. Après l'opération, la quantité d'eau recueillie dans le tube condensateur ne correspondait pas tout à fait exactement à la perte subie par le minéral contenu dans la nacelle. Cette perte était de $0^{gr},1050$, tandis que le tube à condensation accusait une augmentation de poids de $0^{gr},1120$. Cette différence, peu importante dans le cas dont il s'agit, peut tenir à diverses causes telles que l'oxydation partielle de la matière, au moment du dégagement de l'eau, ou bien à l'entraînement de quelques vapeurs par le courant d'acide carbonique qui, pourtant, avait été desséché en traversant un grand flacon rempli de chlorure de calcium en fragments.

La matière étant ainsi déshydratée a été dissoute dans un grand excès d'acide nitrique. On a évaporé la liqueur acide qui s'est prise en gelée vers la fin de l'opération ; puis on a desséché à une température tiède et enfin calciné au rouge le résidu. La matière pesée après son refroidissement avait acquis une notable augmentation de poids :

Ainsi après traitement par l'acide nitrique et calcination du résidu, la matière pèse 1,0100

Avant ce traitement elle pesait......... 0,9700

Différence en plus ....,... 0,0400

Cette augmentation de poids ne peut être ici attribuée qu'à une suroxydation du protoxyde de fer contenu dans la substance. Or une augmentation de 0gr,0400 d'oxygène correspond à 0gr,3604 de protoxyde de fer (FO) qui absorbent cette quantité d'oxygène pour produire 0,4004 de sesquioxyde (F^2O^3).

La matière a été ensuite attaquée par un mélange d'acide chlorhydrique et sulfurique pour dissoudre l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et la magnésie : la silice est restée insoluble ; on l'a desséchée et pesée.

La liqueur contenant les oxydes a été évaporée à siccité dans un creuset de platine ; et le résidu, chauffé au rouge, étant ensuite repris par l'eau a laissé dissoudre des sulfates de manganèse et de magnésie. L'oxyde ferrique, en poudre rouge, est resté seul. Son poids s'élevait à 0gr,7130. En déduisant de ce poids 0gr,4004 correspondant à la proportion d'oxyde ferreux ci-dessus mentionnée, il reste 0gr,3126 d'oxyde ferrique en combinaison dans le minéral.

Le mélange de sulfate manganeux et magnésique a été traité par le sulfhydrate ammoniaque qui a précipité du sulfure de manganèse. Ce sulfure a été converti en sulfate pour doser le manganèse à l'état de sulfate manganeux.

La magnésie a été dosée ensuite à l'état de phosphate magnésique.

En résumé, l'analyse a donné, sur 1,0750 de matière employée :

	En 10000.	Oxygène.		Rapp.
Silice	0,2300 = 0,2139		0,1118	1
Oxyde ferrique....	0,3126 = 0,2908		0,0871	1
Oxyde ferreux....	0,3604 = 0,3352	0,0744		
Magnésie.	0,0430 = 0,0402	0,0158	0,0925	1
Oxyde manganeux.	0,0109 = 0,0101	0,0023		
Eau.............	0,1050 = 0,0976		0,0868	1
	1,0619 = 0,9878			

Pour obtenir le rapport approximatif indiqué ci-dessus entre les divers éléments de la cronstedtite, il faut admettre que la magnésie et l'oxyde de manganèse remplacent une certaine proportion d'oxyde ferreux. La quantité de silice est, à la vérité, un peu plus forte qu'il ne faudrait pour donner un rapport exact. Je dois faire observer qu'une faible portion de la silice pourrait bien être simplement mélangée et non combinée dans le minéral. En effet, lorsqu'on attaque la cronstedtite par un acide, il se dépose, au fond du vase, quelques flocons siliceux insolubles, tandis qu'une portion plus considérable de silice se dissout en donnant une gelée lorsqu'on fait évaporer la liqueur.

Ces résultats peuvent ainsi se traduire par la formule

$$(\dot{F}, \dot{Mg}, \dot{Mn})^6 \dddot{Si} + \ddot{F}^2 \dddot{Si} + \dot{H}^6,$$

ou plus simplement

$$\dot{F}^3, \ddot{F}, \dddot{Si} + \dot{H}^3.$$

En calculant d'après cette formule, on trouvera :

$\dddot{Si}$.....	577,778 =	0,1768
$\ddot{F}$.....	1001,054 =	0,3063
$3\dot{F}$.....	1351,581 =	0,4136
$3\dot{H}$.....	337,500 =	0,1033
	3267,913	1,0000

L'échantillon de cronstedtite appartenant à l'Ecole des Mines provient de Pzibram en Bohême : il est disposé en baguettes accolées, fibreuses, implantées dans une limonite brune, mêlée de pyrites de fer et reposant sur un quartz blanc.

Ce minéral montre un clivage net et brillant dans le sens perpendiculaire à la direction des fibres. La facilité de ce clivage le rend très-fragile.

Sa couleur est le noir de jais éclatant.

Son opacité est complète.

Sa poussière est vert sombre, tirant sur le vert olive. Lorsqu'on chauffe au rouge sombre le minéral placé dans le tube fermé, il dégage de l'eau, et lorsqu'on le broie ensuite, sa poussière devient tout à fait noire.

Il raye le spath calcaire.

Sa densité, prise à la température de + 16 degrés centigrades, est de 3,35.

Il n'exerce pas d'action sur le barreau aimanté lorsqu'il est pur; il est quelquefois associé à de très-petits grains de fer oxydulé.

Chauffé à la flamme réductive du chalumeau, il fond en une scorie noire très-magnétique.

Il se dissout en totalité dans le sel de phosphore fondu : si l'on ajoute un peu de nitre à la matière en fusion, on observe la réaction du fer et une faible teinte rose indiquant la présence du manganèse.

Fondu avec le borax, il donne également les réactions du fer.

Il est facilement attaqué par les acides. L'acide nitrique le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes et laisse un faible dépôt de silice. Le dissolution acide donne une gelée siliceuse vers la fin de l'évaporation.

D'après les résultats de l'analyse que j'ai exposée plus haut, les prévisions de M. de Kobell sur la composition de la cronstedtite me semblent être confirmées.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les combinaisons de l'hyponiobium; par M. H. Rose (1).

L'hyponiobium constitue une modifications allotropique du niobium, et forme avec l'oxygène l'acide hyponiobique, moins oxygéné que l'acide niobique. Aucun agent oxydant n'est capable de transformer l'acide hyponiobique en acide niobique, et cette transformation ne réussit qu'indirectement, si l'on convertit l'acide hyponiobique en chlorure niobique, lequel, décomposé par l'eau, fournit de l'acide niobique.

L'hyponiobium forme avec le chlore, le fluor, le soufre, des combinaisons analogues par leur constitution à l'acide hyponiobique, et qui se distinguent essentiellement des composés correspondants du niobium. Aucune de ces combinaisons hyponiobiques ne peut être transformée directement en un composé niobique. La plus importante est le sulfure qui se convertit par le grillage en acide hyponiobique, tandis que le sulfure niobique donne de l'acide niobique.

Chloride hyponiobique. — C'est le chlorure blanc qui avait été désigné jusqu'à présent sous le nom de chloride niobique et qu'on obtient généralement mélangé avec le chlorure jaune. On peut séparer les deux chlorures, en chauffant le mélange dans un courant de chlore. Le chlorure jaune se volatilise avec une portion du chlorure blanc

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVIII, page 273; 1859, n° 10.

et la plus grande partie du chlorure blanc reste. Dans cet état, il renferme une trace d'acichlorure dont il a été impossible de le débarrasser.

Sa composition est probablement exprimée par la formule

$$Nb Gl^3.$$

L'hydrogène et les autres gaz réducteurs sont sans action sur le chloride hyponiobique.

L'acide sulfurique concentré le dissout à la longue en formant une solution trouble et en dégageant du gaz chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe, la liqueur s'éclaircit; l'eau froide ne la trouble pas, à l'ébullition elle en précipite de l'acide hyponiobique.

Le chloride hyponiobique ne se dissout dans l'acide chlorhydrique ni à la température ordinaire, ni à chaud; mais si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout, et l'ébullition ne produit pas de précipité dans la liqueur.

La potasse caustique dissout à froid le chloride hyponiobique.

L'alcool le dissout avec dégagement de chaleur. En distillant la solution, on obtient un résidu solide, transparent, qui constitue probablement une combinaison d'acide hyponiobique avec l'oxyde d'éthyle. Ce résidu est soluble dans l'eau.

Sur les oxydes du cérium et sur les sulfates céroso-cériques jaunes et rouges; par M. Rammelsberg (1).

Les sels jaunes et rouges du cérium que Hisinger et Berzelius ont regardés comme formés par l'oxyde cérique, ont été peu étudiés jusqu'ici. M. Marignac, qui les a envisagés comme des sels doubles d'oxyde cérique et d'oxyde

(1) *Monatsbericht der Königlichen Academie der Wissenschaften zu Berlin*, page 359; avril 1859.

céreux, a reconnu leur véritable nature, sans avoir déterminé leur composition d'une manière précise.

MM. Beringer, Hermann et plus récemment M. Jegel ont trouvé pour le poids atomique du cérium les nombres 575 à 576. D'après mes propres expériences, je suis porté à adopter le nombre 575 (46 si $H = 1$).

Le cérium peut être séparé complétement du lanthane et du didyme, en suivant le procédé de M. Hermann, qui consiste à précipiter par l'eau du sous-sulfate céroso-cérique, et à préparer avec ce sous-sulfate tous les autres composés.

On obtient l'oxyde céreux CeO en chauffant du carbonate ou de l'oxalate céreux dans un courant d'hydrogène pur. C'est une poudre gris-jaune qui, exposée à l'air, se transforme avec dégagement de chaleur en oxyde céroso-cérique blanc-jaunâtre. L'oxyde céreux forme un hydrate blanc, qui se colore à l'air et se convertit en un mélange de carbonate céreux et d'hydrate céroso-cérique.

Oxyde céroso-cérique, CeO, Ce^2O^3. — On l'obtient en calcinant à l'air le carbonate, l'oxalate ou le nitrate céreux. Il est blanc jaunâtre avec une légère teinte rouge, se colore d'une manière transitoire en jaune lorsqu'on le chauffe, et ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré, en formant une liqueur jaune-rouge. L'hydrogène le réduit en oxyde céreux. Mais, ni en le calcinant dans l'oxygène, ni en le fondant avec du nitre, on ne peut l'oxyder davantage. Son hydrate renferme 3 atomes d'eau et prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de potasse tenant en dissolution de l'hydrate d'oxyde céreux.

La solution orangée de l'oxyde céroso-cérique dans l'acide sulfurique fournit deux sels, savoir :

Un *sulfate brun-rouge* ou *orangé* (A), cristallisé en prismes hexagonaux et renfermant

$$3(CeO, SO^3) + Ce^2O^3, 3SO^3 + 18HO.$$

Ce sel se décompose dans l'eau en séparant un sel basique,

jaune de soufre, et donne avec la potasse un précipité rouge-grisâtre renfermant $3\,CeO + Ce^2O^3$. Ce précipité se colore en jaune, à l'air, en se transformant en CeO, Ce^2O^3 et en attirant une petite quantité d'acide carbonique.

Un sulfate jaune (B) cristallisé confusément et qui renferme $CeO, SO^3 + Ce^2O^3, 3\,SO^3 + 8\,Aq$. — Avec l'eau, il se comporte comme le sel (A).

Le sulfate céroso-cérique basique formé par l'action de l'eau sur les sels précédents constitue un précipité jaune-clair, dont on peut représenter la composition par la formule

$$2\,(CeO, SO^3) + (2\,Ce^2O^3)\,SO^3 + 6\,Aq,$$

ou peut-être moins bien, par la formule

$$(2\,CeO), SO^3 + 2\,(Ce^2O^3, SO^3) + 6\,Aq.$$

Calcinés au rouge vif, tous ces sulfates laissent de l'oxyde céroso-cérique.

Lorsqu'on mêle des solutions de sulfate céroso-cérique brun-rouge (A) et de sulfate de potasse, il se forme un précipité jaune cristallin, qui constitue un mélange de sels doubles.

Avec le sulfate d'ammoniaque il se forme de même un précipité grenu et cristallisé, mais en même temps on peut obtenir de beaux cristaux orangés (système du prisme oblique symétrique), dont la composition répond à la formule

$$9\,(AzH^4O, SO^3) + [CeO, SO^3 + 2\,(Ce^2O^3\;3\,SO^3)] + 12\,Aq.$$

Calcinés, ces sels doubles ammoniacaux laissent de l'oxyde céroso-cérique.

La composition de la cérite peut être représentée par la formule

$$\left.\begin{array}{r} CeO,\ CaO,\ DiO \\ CaO \\ FeO \end{array}\right]^2 SiO^2 + Aq.$$

Lorsqu'on décompose ce minéral par l'acide chlorhydri-

que, la silice se sépare, mais retient une grande quantité des bases et, chose digne de remarque, les oxydes de lanthane et de didyme y sont contenus en plus grande proportion par rapport à l'oxyde de cérium qu'ils ne le sont dans la solution chlorhydrique.

Sur la prétendue réaction acide des muscles; par M. J. de Liebig (1).

L'auteur fait remarquer dans cette Note que bientôt après la publication de son Mémoire sur la chair musculaire (1847), divers savants, entre autres MM. Bence Jones et Bischoff, lui ont fait observer que la viande fraîche n'offre aucune réaction tranchée au papier de tournesol. Ce fait a été consigné dans la 3e édition des « Lettres sur la Chimie, » p. 551 (Heidelberg, 1851).

Substitution du soufre à l'oxygène; par M. L. Carius (2).

Lorsqu'on fait réagir le persulfure de phosphore sur l'alcool, on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré et l'on obtient deux nouveaux produits, l'acide diéthylsulfophosphorique et l'éther disulfophosphorique. L'équation suivante exprime cette réaction :

$$5\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{P^2S^5}_{\text{Persulfure de phosphore.}} = (H^2S)^2 + \underbrace{\left\{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}}_{\text{Ether disulfophosphorique.}} \quad (3).$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXI, page 357 (nouvelle série, tome XXX); septembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXII, page 190 (nouvelle série, tome XXXVI); novembre 1859.

(3) $H = 1$. $C = 12$. $O = 16$. $S = 32$.

L'*acide diéthylsulfophosphorique* constitue un liquide visqueux possédant une saveur acide et un peu amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'elles sont étendues, ces solutions peuvent être portées à l'ébullition sans que l'acide se décompose, mais par la distillation sèche celui-ci se détruit et donne du mercaptan. L'acide diéthylsulfophosphorique forme des sels très-stables, dont la plupart se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther disulfophosphorique* (disulfophosphate triéthylique $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}O^2 \\ S\end{matrix}\right\}$ constitue un liquide oléagineux d'une odeur à la fois aromatique et alliacée. Il peut être distillé sans altération avec les vapeurs d'eau. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium ou d'ammonium, il donne les sels d'un nouvel acide, l'*acide diéthyldisulfophosphorique* $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}O^2 \\ S\end{matrix}\right\}$ qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ S\end{matrix}}_{\text{Ether disulfophosphorique.}} + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}S + \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)^2K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ S\end{matrix}}_{\text{Diéthyldisulfophosphate de potassium.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Mercaptan.}}S.$$

Ce nouvel acide ressemble beaucoup, quant à ses propriétés physiques, sa solubilité et celle de ses sels, à l'acide diéthylsulfophosphorique. Il se forme à l'état de liberté par l'action du disulfophosphate triéthylique sur le mercaptan. Les deux corps, chauffés dans un tube fermé, réagissent et donnent du sulfure d'éthyle et de l'acide diéthyldisulfophosphorique sous forme d'une masse transparente et amorphe. En substituant, dans cette réaction, le mercaptan méthylique au mercaptan ordinaire, on obtient, indépendamment

de l'acide diéthyldisulfophosphorique, du sulfure double d'éthyle et de méthyle. Ces curieuses réactions dans lesquelles l'analogie des composés oxygénés et des composés sulfurés de l'éthyle se manifeste d'une manière si évidente, sont exprimées par l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}}_{\text{Ether disulfophosphorique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Mercaptan méthylique.}}S = \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\S\end{matrix}}_{\text{Acide diéthyldisulfophosphorique.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfure double d'éthyle et de méthyle.}}S.$$

Lorsqu'on fait réagir le même éther disulphosphorique sur l'alcool amylique, on obtient de l'acide diéthylsulfophosphorique et du sulfure double d'amyle et d'éthyle, selon l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}}_{\text{Ether disulfophosphorique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool amylique.}}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}}O^3 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfure double d'amyle et d'éthyle.}}S.$$

Tétrasulfophosphate triéthylique. Cet éther, qui constitue l'éther phosphorique tribasique dans lequel tout l'oxygène a été remplacé par du soufre, se forme en quantité notable par l'action du persulfure de phosphore sur le mercaptan ou le mercaptide de mercure.

$$\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Hg\end{matrix}\right\}S\right]^5}_{\text{Mercaptide de mercure.}} + \underbrace{P^2S^5}_{\text{Persulfure de phosphore}} = (SHg^2)^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2Hg\end{matrix}\right\}}_{\text{Diéthyltétrasulfophosphate de mercure.}}S^3 + \underbrace{\left\{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Ether tétrasulfophosphorique.}}S^3.$$

L'éther tétrasulfophosphorique constitue un liquide oléagineux jaune-clair, qui ressemble beaucoup à l'éther disulfophosphorique, mais qui se décompose plus facilement que cet éther. Lorsqu'on le traite par une solution alcoolique

de sulfhydrate de potasse, il donne du diéthylsulfophosphate de potassium. Le diéthyltétrasulfophosphate de mercure, formé en même temps que l'éther tétrasulfophosphorique, constitue de petits prismes brillants qu'il a été impossible de séparer sans décomposition du sulfure de mercure qui prend naissance dans la même réaction (*voir* l'équation précédente). L'alcool absolu bouillant le dissout en le décomposant. Il se dégage du mercaptan, et par le refroidissement il se sépare des aiguilles d'un blanc d'argent qui ne sont autre chose que le sel de mercure de l'acide diéthyldisulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)^2Hg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2 \\ S\end{matrix}$.

Les combinaisons précédemment décrites, auxquelles il faut ajouter l'acide sulfophosphoriqne $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$ de M. Wurtz, et l'acide éthylsulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ (C^2H^5)H^2\end{matrix}\right\}O^3$, découvert par M. Cloëz, appartiennent toutes au type de l'acide phosphorique tribasique $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$, dans lesquels les atomes d'oxygène peuvent être remplacés successivement par un nombre égal d'atomes de soufre, soit dans le radical, soit en dehors, de même que les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la diffraction de la lumière; par M. John Bridge (1).

La considération des intégrales du problème de la diffraction donne lieu à quelques remarques intéressantes, qui dans bien des cas peuvent servir à résoudre très-simplement des problèmes en apparence très-compliqués.

Si l'on se borne au cas des phénomènes de diffraction observés à une très-grande distance des ouvertures ou au foyer d'une lentille convergente, et qu'on suppose l'onde lumineuse incidente plane et parallèle aux ouvertures diffringentes, il est facile de voir qu'en appelant x et y les coordonnées d'un point quelconque des ouvertures, l'intensité de la lumière envoyée dans une direction inclinée de α sur la normale à l'ouverture et comprise dans un même plan avec cette normale à l'ouverture et l'axe des x, a pour expression

$$\left(\int\int dx\,dy\cos 2\pi\frac{x\sin\alpha}{\lambda}\right)^2 + \left(\int\int dx\,dy\sin 2\pi\frac{x\sin\alpha}{\lambda}\right)^2,$$

λ représentant la longueur d'ondulation et les intégrales étant prises entre les limites convenables. L'intégration relative à y s'effectuant immédiatement, il est clair que si on appelle Y la largeur de l'ouverture mesurée perpendiculairement à l'axe des x et à une distance x de l'ouverture (ou

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XVI, page 321; novembre 1858.

s'il y a plusieurs ouvertures, la somme des longueurs interceptées par ces ouvertures sur une parallèle à l'axe des y menée à la distance x de l'origine), l'expression précédente revient à

$$\left(\int Y\,dx \cos 2\pi \frac{x \sin \alpha}{\lambda}\right)^2 + \left(\int Y\,dx \sin 2\pi \frac{x \sin \alpha}{\lambda}\right)^2.$$

Enfin si l'angle α est petit, on peut le substituer à son sinus, et, en appelant I^2 l'intensité de la lumière, écrire simplement

$$I^2 = \left(\int Y\,dx \cos 2\pi \frac{\alpha x}{\lambda}\right)^2 + \left(\int Y\,dx \sin 2\pi \frac{\alpha x}{\lambda}\right)^2.$$

D'ailleurs, comme la direction de l'axe des x est arbitraire, ces formules permettent de trouver l'intensité dans une direction quelconque.

Il est maintenant facile d'établir, en quelque sorte par la seule inspection des intégrales, un certain nombre de théorèmes généraux.

I. *Si l'on peut passer d'une ouverture donnée à une seconde en multipliant par un nombre constant, ou en déplaçant d'une quantité arbitrairement variable avec x, mais parallèlement à l'axe des y, les longueurs représentées par* Y, *les deux ouvertures produiront des phénomènes de diffraction identiques dans le plan normal mené par l'axe des x.*

Il est clair en effet que pour ces deux ouvertures les intégrales précédentes auront les mêmes valeurs pour des directions contenues dans le plan normal mené par l'axe des x et également inclinées sur la normale. Ainsi deux ouvertures triangulaires de même hauteur et de bases inégales donnent les mêmes phénomènes de diffraction dans un plan perpendiculaire à la base, quelles que soient d'ailleurs les différences de forme de ces deux triangles.

II. *Suivant deux directions contenues dans le même plan normal et également inclinées sur la normale, l'intensité de la lumière est la même.*

En effet, pour passer de l'une de ces directions à l'autre, il suffit de changer le signe de α, ce qui ne change rien aux valeurs des carrés des intégrales.

III. *Des ouvertures semblables donnent des figures de diffraction semblables dans lesquelles le rapport de similitude est inverse de celui des ouvertures.*

Il est clair en effet que les valeurs de x et de Y étant multipliées par un nombre constant k, si l'on divise par le même nombre les valeurs de α, les intégrales se trouveront multipliées par le carré de ce nombre. Par conséquent si α_m est une valeur particulière de α correspondant à un maximum ou à un minimum dans le cas de la première ouverture, le même maximum ou minimum correspondra dans le cas de la deuxième ouverture à la valeur particulière $\frac{\alpha_m}{k}$.

IV. *L'intensité de la lumière diffractée par un système d'ouvertures égales et semblablement situées est égale à l'intensité de la lumière diffractée par une ouverture unique, multipliée par l'expression qui représenterait l'intensité de la lumière produite par un système de points lumineux identiques, en nombre égal à celui des ouvertures et situés comme des points homologues de ces diverses ouvertures.*

En effet, quand d'une ouverture donnée, que nous prendrons arbitrairement pour la première, on passera à la deuxième, à la troisième...., à la $n^{ième}$, il suffira de changer dans les intégrales x en $x+\xi_1$, $x+\xi_2, \ldots$, $x+\xi_{n-1}$, ξ_1, $\xi_2, \ldots$, ξ_{n-1} étant des constantes dépendantes de la position des ouvertures, en laissant à Y la même valeur. On conclut de là que, si A et B sont les valeurs des intégrales relatives à la première ouverture, les valeurs relatives à la deuxième,

à la troisième,..., à la $n^{ième}$, seront respectivement :

$$A \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} - B \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda},$$

et

$$B \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + A \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda};$$

$$A \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} - B \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda},$$

et

$$B \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + A \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda};$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$A \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_{n-1}}{\lambda} - B \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_{n-1}}{\lambda},$$

et

$$B \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_{n-1}}{\lambda} + A \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_{n-1}}{\lambda}.$$

L'intensité de la lumière aura donc pour expression

$$\left[A\left(1 + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right) - B\left(\sin 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right)\right]^2$$
$$+ \left[B\left(1 + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right) + A\left(\sin 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right)\right]^2,$$

c'est-à-dire

$$(A^2 + B^2)\left[\left(1 + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \cos 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right)^2 + \left(\sin 2\pi \frac{\alpha \xi_1}{\lambda} + \sin 2\pi \frac{\alpha \xi_2}{\lambda} + \dots\right)^2\right],$$

et il est clair que le premier facteur de cette expression représente l'intensité de la lumière diffractée par une seule

ouverture, tandis que le second peut être pris pour expression de la lumière que donnerait le système de points qui a été défini plus haut.

Les applications de ce dernier théorème sont évidentes à l'inspection des nombreuses figures de l'ouvrage de M. Schwerd sur la théorie de la diffraction. Comme application des premiers, on peut citer l'explication très-simple donnée par M. Bridge des phénomènes de diffraction produits par une ouverture elliptique. Pour obtenir les phénomènes produits dans un plan normal mené par le centre de l'ouverture, on peut altérer la figure de cette ouverture, d'abord en déplaçant toutes les cordes perpendiculaires à ce plan de manière que leurs milieux viennent se trouver sur l'intersection du plan dont il s'agit avec le plan de l'ouverture, ensuite en multipliant toutes ces cordes par un nombre constant choisi de manière que la figure devienne un cercle. Il suit de là que dans les divers plans qu'on pourra ainsi considérer successivement les distances d'un même maximum ou minimum au centre de la figure varieront en raison inverse des rayons des cercles ainsi obtenus. Mais ces rayons ne sont autre chose que les perpendiculaires abaissées du centre de l'ellipse sur ses diverses tangentes, dont la longueur est, en appelant ω l'angle de ces perpendiculaires avec le grand axe de l'ellipse,

$$\sqrt{a^2 \sin^2 \omega + b^2 \cos^2 \omega}.$$

Il suit de là que le lieu des positions que prend successivement un maximum ou un minimum donné, quand on fait varier ω, a une équation polaire de la forme

$$\rho = \frac{h}{\sqrt{a^2 \sin^2 \omega + b^2 \cos^2 \omega}}.$$

C'est donc une ellipse semblable à l'ellipse donnée qu'on aurait fait tourner de 90 degrés dans son plan.

De l'influence de la température sur la réfraction de la lumière ; par MM. Dale et Gladstone (1).

MM. Dale et Gladstone ont mesuré à diverses températures comprises entre 0 et 50 degrés de l'échelle centigrade les indices de réfraction d'un certain nombre de liquides relatifs aux principales raies du spectre. Ils se sont servis dans leurs expériences d'un instrument analogue à celui de Fraunhofer, mais à limbe vertical (2). Les liquides étaient renfermés dans un prisme de verre à arêtes horizontales, fixé au centre du limbe, qu'on pouvait à volonté chauffer avec une lampe à alcool ou refroidir par l'application d'un mélange réfrigérant. Un thermomètre plongé dans le liquide donnait la température. On s'en servait pour agiter la masse un moment avant chaque observation. Cette précaution avait pour effet de rétablir l'homogénéité altérée par les inégalités de température et de rendre plus nettement visibles les raies du spectre qu'il s'agissait de viser.

Les tableaux suivants contiennent les résultats des observations. L'expression *sensibilité* (*sensitiveness*) a été employée par les auteurs pour désigner la variation de l'indice de la raie D produite par 5 degrés centigrades d'élévation de température.

Sulfure de carbone.

Indices des huit principales raies à la température de 15 degrés.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1,6114	1,6177	1,6209	1,6303	1,6434	1,6554	1,6799	1,7035

(1) *Transactions philosophiques* pour 1858.

(2) Cet instrument était le même dont M. Baden Powell avait fait usag dans ses expériences sur la dispersion. (*Voyez* le neuvième Rapport de l'Association britannique pour l'avancement des sciences.)

Indices des raies A, D, H à diverses températures (1).

TEMPÉRATURE	A.	D.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
0°	1,6217	1,6442	1,7175	0,0045	0,0958	0,1487
5	1,6180	1,6397	1,7119	0,0051	0,0939	0,1469
10	1,6144	1,6346	1,7081	0,0043	0,0937	01477
15	1,6114	1,6303	1,7035	0,0042	0,0921	0,1462
20	1,6076	1,6261	1,6993	0,0041	0,0917	0,1463
25	1,6036	1,6220	1,6942	0,0038	0,0906	0,1460
30	1,5995	1,6182	1,6896	0,0042	0,0901	0,1457
35	1,5956	1,6140	1,6850	0,0037	0,0894	0,1456
40	1,5919	1,6103	1,6810	0,0042	0,0891	0,1459
42,5	1,5900	1,6082	1,6778		0,0878	0,1443

Eau distillée.

Indices des huit principales raies à 15 degrés (2).

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1,3284	1,3300	1,3307	1,3324	1,3347	1,3366	1,3402	1,3431

Indices des raies A, D, H à diverses températures.

(1) Toutes les températures mentionnées dans ce Mémoire sont exprimées en degrés centigrades.

(2) Ces nombres diffèrent assez notablement et *tous en moins* des nombres que Fraunhofer avait obtenus à la température de 18°,75. Cette circonstance est de nature à faire penser qu'il y a eu une erreur constante dans les observations de MM. Dale et Gladstone ; une telle erreur n'affecte pas les conclusions qu'on peut tirer de ces observations relativement à l'influence de la température sur la réfraction. (V.)

TEMPÉRATURE.	A.	D.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
0°	1,3291	1,3330	1,3438		0,0147	0,0429
5	1,3290	1,3329	1,3436	0,0001	0,0146	
10	1,3288	1,3327	1,3434	0,0002	0,0146	0,0439
15	1,3284	1,3324	1,3431	0,0003	0,0147	
20	1,3279	1,3320	1,3427	0,0004	0,0148	0,0445
25	1,3275	1,3317	1,3420	0,0003	0,0145	
30	1,3270	1,3309	1,3415	0,0006	0,0145	0,0438
35	1,3264	1,3303	1,3410	0,0006	0,0146	
40	1,3257	1,3297	1,3405	0,0006	0,0148	0,0449
45	1,3250	1,3288	1,3396	0,0009	0,0146	
50	1,3241	1,3280	1,3388	0,0008	0,0147	0,0448
55	1,3235	1,3271	1,3380	0,0009	0,0145	
60	1,3223	1,3259	1,3367	0,0012	0,0144	0,0441
65	1,3218	1,3249	......	0,0010		
70	1,3203	1,3237	1,3344	0,0012	0,0141	0,0435
80	1,3178	......	1,3321		0,0143	

Ce tableau n'indique aucun maximum de réfraction correspondant à la température du maximum de densité et vient ainsi confirmer les expériences connues de M. Jamin. Les observations suivantes, faites à des températures très-rapprochées entre 0 et 11 degrés, mettent ce résultat encore mieux en évidence.

TEMPÉRATURE.	A.	D.	H.
0°	»	1,33374	»
1	1,32913	»	1,34377
2	1,32913	»	1,34377
3	1,32913	»	»
4	1,32902	1,33367	1,34366
6,5	»	1,33356	1,34366
9	1,32882	1,33342	1,34337
11	1,32879	»	1,34331

MM. Dale et Gladstone ont trouvé 1,3089 pour l'indice de la glace à zéro relatif à la raie D.

Ether.

Indices des huit principales raies à 15 degrés.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1,3529	1,3545	1,3554	1,3566	1,3590	1,3606	1,3646	1,3683

Indices des raies A, D, H à diverses températures.

TEMPÉRATURE.	A.	B.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
5°	1,3585	1,3622	1,3740	0,0030	0,0155	0,0428
10	1,3555	1,3592	1,3707	0,0026	0,0152	0,0423
15	1,3529	1,3566	1.3683	0,0021	0,0154	0,0431
20	1,3508	1,3545	1,3658	0,0026	0,0150	0,0423
25	1,3485	1,3519	1,3635	0,0023	0,0150	0,0426
30	1,3460	1,3495	1,3611	0,0024	0,0151	0,0432
34	1,3442	1,3477	1,3595		0,0153	0,0440

Alcool absolu (1).

Indices des huit principales raies à 15 degrés.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1,3600	1,3612	1,3621	1,3638	1,3661	1,3683	1,3720	1,3751

Indices des raies A, D, H à diverses températures.

(1) Pour éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique par l'alcool anhydre, on a eu soin de n'expérimenter que par des jours de forte gelée où l'atmosphère se trouvait presque absolument sèche.

TEMPÉRATURE.	A.	D.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
0°	1,3658	.....	1,3811	0,0019	0,0153	
5	1,3639	......	1,3793	0,0022	0,0154	
10	1,3617	1,3658	1,3769	0,0017	0,0152	0,0415
15	1,3600	1,3638	1,3751	0,0022	0,0151	0,0415
20	1,3578	1,3615	1,3730	0,0024	0,0152	0,0419
25	1,3554	1,3598	1,3706	0,0017	0,0152	0,0419
30	1,3537	1,3578	1,3687	0,0024	0,0150	0,0418
35	1,3513	1,3556	1,3661	0,0018	0,0148	0,0416
40	1,3495	1,3536	1,3643	0,0020	0,0148	0,0417
45	1,3475	1,3514	1,3624	0,0024	0,0149	0,0424
50	1,3451	1,3491	1,3599	0,0022	0,0148	0,0423
60	1,3407	1,3437	1,3558		0,0151	0,0439

Esprit de bois (1).

Indices des raies A, D, H à diverses températures.

TEMPÉRATURE.	A.	D.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
0°	1,3378	......	1,3519	0,0017	0,0141	
5	1,3361	......	1,3500	0,0018	0,0139	
10	1,3343	1,3379	1,3483	0,0013	0,0140	0,0414
30	1,3292	......	1,3432	0,0022	0,0140	
40	1,3247	1,3297	1,3387	0,0030	0,0140	0,0424
50	1,3187	......	1,3331		0,0144	

Alcool amylique.

Indices des raies A et H à 0 et à 10 degrés.

---

(1) On a pris les mêmes précautions que pour l'alcool absolu.

TEMPÉRATURE.	A.	H.	COEFFICIENT de dispersion.
0°	1,4084	1,4263	0,0179
10	1,4060	1,4233	0,0178

Alcool caprylique (1).

Indices des raies A et H à 0 et à 10 degrés.

TEMPÉRATURE.	A.	H.	COEFFICIENT de dispersion.
0°	1,4291	1,4504	0,0213
10	1,4252	1,4454	0,0202

Acide phénique, $C^{12}H^6O^2$ (2),

Indices des huit principales raies à 13 degrés.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1,5377	1,5416	1,5433	1,5488	1,5564	1,5639	1,5763	1,5886

Indices des raies A, D, H à diverses températures.

---

(1) Il est à remarquer que l'indice de réfraction et le coefficient de dispersion vont en augmentant à mesure qu'on s'élève dans la série des alcools.

(2) L'acide phénique, qui est le principal élément de la créosote du commerce, est, comme on sait, solide jusqu'à la température de 34 degrés; mais on peut, après l'avoir fondu, le maintenir liquide jusqu'à 12°,5 en le refroidissant avec lenteur.

TEMPÉRATURE.	A.	D.	H.	SENSIBILITÉ.	COEFFICIENT de dispersion.	POUVOIR dispersif.
13°	1,5377	1,5488	1,5886	0,0025	0,0509	0,0927
25	1,5321	1,5429	1,5823	0,0016	0,0502	
30	1,5301	1,5413	1,5802	0,0027	0,0501	0,0925
35	1,5276	1,5386	1,5773	0,0024	0,0498	
40	1,5254	1,5362	1,5748	0,0025	0,0494	0,0921
45	1,5230	1,5337	1,5717	0,0026	0,0487	
50	1,5205	1,5311	1,5692	0.0024	0,0487	0,0916
60	1,5156	1,5262	1,5637	0,0024	0,0481	0,0914
65	1,5132	1,5238	1,5616	0,0029	0,0484	
70	1,5109	1,5209	1,5587		0,0476	0,0913

Hydrate de crésyle, $C^{14}H^8O^2$.

Indices presque identiques à ceux de l'acide phénique.

Phosphore.

On a opéré sur le phosphore fondu et mesuré uniquement les déviations de la raie C. On a ainsi obtenu les nombres suivants :

TEMPÉRATURE.	INDICE.	SENSIBILITÉ.
30°	2,0741	0,0032
35	2,0709	0,0032
40	2,0677	0,0037
45	2,0640	0,0037
50	2,0603	0,0046
55	2,0557	0,0042
60	2,0515	0,0042
65	2,0473	0,0051
70	2,0422	

A 40 degrés, l'indice du violet extrême a été trouvé égal

à 2,2356, d'où résulte un pouvoir dispersif très-supérieur à celui de toutes les substances connues.

A 35 degrés l'indice du phosphore solide pour les rayons rouge-orangé est 2,1168.

Essence de cassia (1).

Indices des principales raies à diverses températures.

TEMPÉRATURE.	A.	D.	G.
25°	1,5700	1,5880	1,6414
30	1,5678	......	1,6389
35	1,5653	1,5832	1,6361
40	1,5629	1,5796	1,6328
45	1,5600	......	1,6296
50	1,5574	......	1,6266
60	1,5520	1,5690	1,6200

Alcool saturé de camphre.

MM. Dale et Gladstone disent seulement que l'alcool saturé de camphre est beaucoup plus réfringent et plus dispersif que l'alcool pur, mais que sa sensibilité est à peu près la même.

De l'ensemble de ces nombres on peut conclure :

1°. Que les indices de réfraction diminuent à mesure que la température s'élève ;

2°. Que le coefficient de dispersion diminue généralement à mesure que la température s'élève et d'autant plus vite que la substance considérée est plus dispersive ;

3°. Que le pouvoir dispersif est tantôt diminué, tantôt augmenté par l'élévation de température ;

(1) Probablement différente de celle qui avait servi aux expériences de M. Baden Powell.

4°. Que la *sensibilité* n'a aucune relation avec le pouvoir réfringent ou le pouvoir dispersif;

5°, Que la sensibilité dépend plutôt de la dilatabilité plus ou moins grande des substances;

6°. Enfin que l'approche du point d'ébullition ne paraît pas influer sur la sensibilité.

Note sur les propriétés optiques du phosphore; par MM. Dale et Gladstone (1).

Depuis la publication du Mémoire précédent, MM. Dale et Gladstone sont parvenus à apercevoir quelques-unes des raies de Fraunhofer à travers un prisme de phosphore solide, préparé en laissant solidifier du phosphore fondu dans un prisme de verre. Ils ont ainsi obtenu à la température de 25 degrés les nombres suivants :

A.	D.	Violet extrême.	Coefficient de dispersion.	Pouvoir dispersif.
2,1059	2,1442	2,3097	0,2038	0,1781

On voit que le coefficient de dispersion et le pouvoir dispersif excèdent de beaucoup ceux du sulfure de carbone et des flints les plus dispersifs.

Les indices de réfraction et le coefficient de dispersion diminuent beaucoup quand le phosphore passe de l'état solide à l'état liquide, mais le pouvoir dispersif varie assez peu. On a en effet pour le phosphore liquide à 35 degrés les nombres suivants :

A.	D.	F.	G.	Violet extrême.	Coefficient de dispersion.	Pouvoir dispersif.
2,0389	2,0746	2,1201	2,1710	2,2267	0,1878	0,1745

Enfin en dissolvant le phosphore dans le sulfure de car-

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XVIII, page 30; juillet 1859.

bone, on peut obtenir des liquides presque aussi réfringents ou dispersifs que le phosphore fondu et plus faciles à manier. Ainsi une dissolution presque saturée a donné les nombres suivants :

Rouge extrême.	Jaune moyen.	Violet extrême.
1,980	2,013	2,205

Une dissolution un peu moins concentrée a donné :

A	B	D	E.	F.	G.	H.	Coefficient de dispersion.	Pouvoir dispersif.
1,9209	1,9314	1,9527	1,9744	1,9941	2,0361	2,0746	0,1537	0,1613

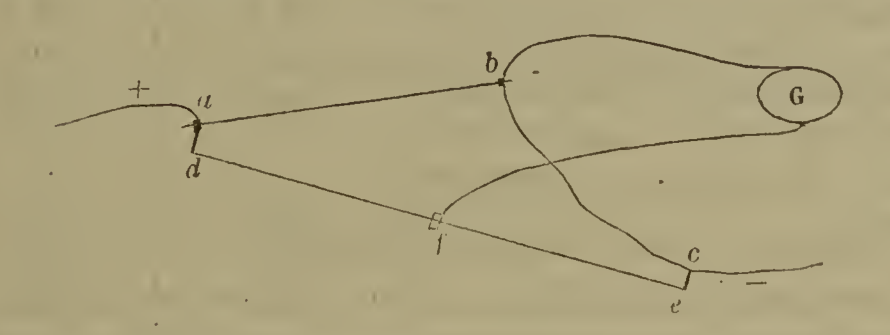
Il est assez difficile d'apercevoir nettement les raies du spectre à travers le phosphore fondu ou à travers le sulfure de carbone chargé de phosphore, tant à cause de la grande *sensibilité* de ces liquides, qu'à cause d'une certaine opalescence qui se produit assez vite sous l'influence des rayons solaires, probablement par suite de la précipitation d'une petite quantité de phosphore amorphe.

Expériences sur la conductibilité calorifique et la conductibilité électrique de quelques alliages; par M. Wiedemann (1).

MM. Calvert et Johnson ont publié des expériences sur la conductibilité calorifique des alliages métalliques qui avaient pour objet d'établir une relation entre cette conductibilité et celle des métaux constituants (2). Les résultats de ces expériences paraissant de nature à compromettre le parallélisme établi par M. Wiedemann entre la conductibilité calorifique et la conductibilité électrique, M. Wiedemann a mesuré de nouveau la conductibilité calorifique et la conductibilité électrique d'un certain nombre d'alliages et de métaux.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVIII, page 393; novembre 1859.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLIX, page 1069.

Les conductibilités calorifiques ont été déterminées à l'aide de l'appareil décrit dans le Mémoire de MM. Wiedemann et Franz (1). Les conductibilités électriques ont été mesurées par la méthode des compensations et sur les tiges mêmes qui avaient servi aux expériences calorifiques. La tige étudiée était saisie entre deux fortes pinces à vis en cuivre *a* et *b*, de manière qu'une longueur de 486 millimètres fût comprise entre les pinces. A la pince *b* était



soudé un fil de zinc *bc* auquel on comparait les conductibilités des tiges. La pince *a* et l'extrémité *c* du fil de zinc étaient réunies par des fils de cuivre gros et courts (25 millimètres de longueur sur 1 millimètre de diamètre) avec les deux extrémités d'un fil de platine *de* de 823 millimètres de longueur sur $0^{mm},2$ de diamètre, tendu au devant d'une échelle divisée. Le long de l'échelle était mobile une plaque de laiton amalgamé *f*, qui touchait le fil de platine par une de ses arêtes. Enfin la plaque *f* et la pince *b* étaient soudées avec les extrémités du fil d'un galvanomètre à réflexion G. Il est clair, d'après cet arrangement, que pour trouver le rapport de la résistance de la tige *ab* à celle du fil *bc*, il suffisait d'amener la plaque *f* dans une position telle, que la déviation galvanométrique fût nulle; ce rapport était alors égal au rapport de la longueur *fd* à la longueur *ef*, les fils de cuivre *ad* et *ce* pouvant être négligés en raison de leur gros diamètre et de leur petite longueur. Le coefficient de conductibilité se calculait ensuite aisément à

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 107.

l'aide des dimensions de la tige et du fil et de la valeur connue de la conductibilité du zinc.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. La conductibilité de l'argent pur y est supposée égale à 100.

NATURE DES MÉTAUX ou alliages.	CONDUCTIBILITÉ calorifique.	CONDUCTIBILITÉ électrique.
Cuivre pur.	73,6	79,3
8 parties de cuivre, 1 partie de zinc...	27,3	25,5
6,5 parties de cuivre, 1 partie de zinc..	29,9	30,9
4,7 parties de cuivre, 1 partie de zinc.	31,1	29,2
2,1 parties de cuivre, 1 partie de zinc (laiton).	25,8	25,4
Zinc.	28,1	27,3
Étain.	15,2	17,0
3 parties d'étain, 1 partie de bismuth..	10,1	9,0
1 partie d'étain, 1 partie de bismuth..	5,6	4,4
1 partie d'étain, 3 parties de bismuth..	2,3	2,0
1 partie d'étain, 1 partie de plomb, 2 parties de bismuth (alliage fusible de Rose).	4,0	3,2

Si l'on tient compte de la difficulté de ce genre de recherches et de l'influence que l'état moléculaire exerce sur la conductibilité d'un même corps, on trouvera que ces nombres autorisent les conclusions suivantes :

1°. *La proportionnalité de la conductibilité calorifique et de la conductibilité électrique existe dans les alliages comme dans les métaux.*

2°. *La conductibilité des alliages de cuivre et de zinc diffère peu de la conductibilité du zinc, quelque grande que soit la proportion du cuivre. La conductibilité des alliages d'étain et de bismuth est à peu près la moyenne des conductibilités des métaux constituants.*

SUR UNE MÉTHODE PROPRE A RECHERCHER SI L'AZIMUT DE POLARISATION DU RAYON RÉFRACTÉ EST INFLUENCÉ PAR LE MOUVEMENT DU CORPS RÉFRINGENT. — ESSAI DE CETTE MÉTHODE;

PAR M. H. FIZEAU.

Lu à l'Académie des Sciences le 14 novembre 1859.

L'existence de l'éther lumineux paraît aujourd'hui si bien établie, et le rôle que ce milieu, universellement répandu, peut jouer dans la nature, semble devoir être si considérable, que l'on a lieu de s'étonner du petit nombre de phénomènes encore connus, dans lesquels il se révèle avec certitude. On peut entrevoir, cependant, que les plus grands progrès pour les sciences physiques, seront la conséquence probable des découvertes qui viendront successivement ajouter à nos connaissances sur ce sujet. Sous l'influence de cette pensée, j'ai entrepris diverses recherches dirigées spécialement vers le but que je viens d'indiquer. Les premiers résultats positifs auxquels je suis parvenu, ont été le sujet d'un précédent Mémoire, soumis en 1851 au jugement de l'Académie; dans ce Mémoire, on examine diverses hypothèses, faites sur les rapports de l'éther lumineux avec les corps en mouvement; on montre ensuite que ces hypothèses peuvent être soumises à une épreuve décisive, en mesurant la vitesse de la lumière dans les corps en repos et dans les corps en mouvement; enfin l'on rapporte les résultats des expériences, dans lesquelles on a pu constater, que le mouvement d'un corps change réellement la vitesse, avec laquelle la lumière se propage dans son intérieur.

C'est en chassant avec vitesse une colonne d'eau dans le

double tube d'Arago, et en observant le déplacement des franges d'interférences formées par les rayons qui avaient traversé l'eau en mouvement, que ce phénomène a pu être constaté et mesuré.

La même expérience a été faite avec un milieu gazeux, l'air, également animé d'une grande vitesse, mais le déplacement des franges dans cette circonstance a été insensible; on rapporte dans le Mémoire les raisons qui expliquent ce résultat négatif, et l'on montre qu'il doit être attribué à la faible densité de la matière et qu'il ne contredit nullement le fait observé avec l'eau.

Pour compléter et étendre les résultats des recherches que je viens de rappeler, il était important d'étudier sous le même rapport un corps solide comme le verre, afin de constater si la lumière s'y propage aussi avec des vitesses différentes, lorsqu'il est en repos ou en mouvement.

C'est dans ce but qu'ont été entreprises les recherches, qui font le sujet du nouveau Mémoire que je soumets aujourd'hui au jugement de l'Académie.

Quant au mode d'observation, celui qui avait été précédemment employé, pour l'air et pour l'eau, pouvait bien s'appliquer aux autres gaz et aux liquides de différente nature, mais il ne permettait pas l'emploi des corps solides. Il a donc fallu recourir à d'autres principes et employer une méthode différente. Voici les principes sur lesquels on s'est appuyé :

On sait depuis longtemps, d'après les recherches de Malus, de M. Biot et de sir D. Brewster, que lorsqu'un rayon de lumière polarisée vient à traverser une lame de verre inclinée, le plan de polarisation n'est plus en général le même dans le rayon transmis, que dans le rayon incident. Sous l'influence des deux réfractions produites par les deux surfaces de la lame, le plan de la polarisation primitive éprouve une certaine rotation, dont la valeur dépend simultanément : 1° de l'inclinaison du rayon sur la lame de verre

ou de l'angle d'incidence ; 2° de l'azimut du plan de la polarisation primitive, rapporté au plan de la réfraction ; 3° de l'indice de réfraction de la matière dont la lame est formée. Ainsi les autres conditions restant les mêmes, si l'angle d'incidence varie de zéro à 90 degrés, c'est-à-dire de la direction perpendiculaire à la direction rasante, la rotation va toujours en augmentant de valeur. Si c'est l'azimut de polarisation seul que l'on fait varier depuis zéro jusqu'à 90 degrés, la rotation croît, rapidement d'abord, puis plus lentement jusque vers 45 degrés où elle atteint son maximum ; au delà elle décroît, lentement d'abord, puis rapidement ensuite, jusqu'à l'azimut de 90 degrés où il n'y a plus de rotation. Je ne puis que rappeler ici les principales circonstances du phénomène.

C'est surtout l'influence de l'indice de réfraction, qu'il convient de considérer pour le sujet qui nous occupe. L'angle d'incidence et l'azimut restant les mêmes, la rotation est d'autant plus grande, que la matière, dont la lame est formée, possède un indice de réfraction plus élevé ; et comme l'indice de réfraction d'un corps, est inversement proportionnel à la vitesse de la lumière dans ce milieu, il suit de là, que la valeur de la rotation est subordonnée à la vitesse avec laquelle la lumière se propage, dans la substance considérée ; cette rotation étant d'autant plus grande, que la vitesse de la lumière y est plus faible.

Si donc la vitesse de la lumière vient à varier par une cause quelconque à l'intérieur de la substance, on peut prévoir, que la rotation subira une variation correspondante ; et l'étude de la vitesse de la lumière, peut être ainsi ramenée à l'observation d'un phénomène facile à constater, comme la rotation du plan de polarisation.

Examinons maintenant, comment ce principe peut être appliqué à la recherche des petites variations de vitesse, que peut éprouver la lumière lorsqu'elle traverse un corps solide en mouvement.

Avant tout il a paru nécessaire, de déterminer *le changement apporté à la valeur de la rotation, par un accroissement ou une diminution, dans la valeur de l'indice de réfraction.*

Sir D. Brewster a résumé ses expériences sur la polarisation du rayon réfracté, par la formule remarquable suivante, qui s'applique à une seule surface :

$$\cot \varphi = \cot \alpha \cos (i - r),$$

α et φ représentant les azimuts de polarisation du rayon incident et du rayon réfracté, rapportés au plan de réfraction, i et r les angles d'incidence et de réfraction.

Cette formule renferme implicitement par la différence des angles i et r, l'influence de l'indice de réfraction m qui est comme l'on sait $\frac{\sin i}{\sin r} = m.$

Mais le calcul en est pénible et compliqué, lorsqu'on veut l'appliquer aux effets produits par plusieurs lames successives, et ce calcul exigerait en outre la mesure précise de plusieurs angles, dont la détermination serait toujours incertaine. En effet, on verra plus loin, que pour séparer le rayon transmis, des rayons réfléchis par les surfaces successives, on a été obligé d'incliner un peu les surfaces les unes sur les autres, de manière à rejeter les rayons réfléchis dans des directions différentes de celle du rayon réfracté ; les angles d'incidence varient donc pour chaque surface, et leur détermination ne peut plus se faire avec l'exactitude convenable. On a donc eu recours à l'expérience directe qui a donné les résultats suivants :

On a composé deux piles de petites glaces légèrement prismatiques (de 15 minutes) renfermant chacune quatre glaces semblables, un peu inclinées l'une sur l'autre ; mais une pile en verre ordinaire, l'autre en flint.

L'indice de réfraction a d'abord été déterminé sur les lames elles-mêmes au moyen d'une facette taillée à dessein

sur un des côtés ; on a trouvé :

Pour le verre	angle réfringent.	59°40′	d'où l'indice
	déviation minimum. . .	37°43′	$m_v = 1{,}5134$.
Pour le flint	angle réfringent	59°59′	d'où l'indice
	déviation minimum. . .	48°22′	$m_f = 1{,}6224$.

Chacune de ces piles, a successivement été placée dans un appareil propre à mesurer les rotations, et appliquée sur un même support immobile, afin d'avoir exactement le même angle d'incidence. Cet angle était de 58°49′.

Les rotations étaient successivement produites et mesurées, à droite et à gauche du plan de réfraction, afin d'annuler l'incertitude sur la position de ce plan ; de plus chaque série a été répétée, en retournant la pile de 180 degrés dans son plan, afin de compenser l'effet d'une petite différence d'inclinaison, qui pouvait exister dans les lames des deux piles. Les valeurs finales déduites de toutes ces mesures sont les suivantes :

α étant l'azimut primitif de polarisation,
φ étant l'azimut final de polarisation,
Ces deux azimuts rapportés au plan de réfraction :
$\rho = \varphi - \alpha$ la valeur de la rotation.
Pour $\alpha = 20$ degrés on a obtenu :

Avec le verre. . . . $\rho_v = 18°40′$
Avec le flint. . . . . $\rho_f = 24°58′$

En appelant $\Delta\rho$ l'accroissement de la rotation,
et Δm l'accroissement de l'indice,
on peut poser approximativement :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = K \frac{\Delta m}{m},$$

K étant une quantité constante.

Les mesures précédentes donnent :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho f - \rho_v}{\rho_v} = 0,3375,$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{mf - m_v}{m_v} = 0,0720,$$

d'où l'on tire

$$K = 4,686.$$

Tel est le nombre par lequel il faut multiplier $\frac{\Delta m}{m}$, ou la fraction dont l'indice est augmenté, pour trouver $\frac{\Delta \rho}{\rho}$, ou la fraction dont la rotation s'est accrue, dans les circonstances rapportées plus haut.

Ces circonstances ont été choisies à dessein, comme se rapprochant le plus, de celles des expériences que l'on avait en vue ; d'ailleurs d'autres épreuves trop incomplètes pour être rapportées ici, s'accordent d'une manière satisfaisante avec le nombre obtenu.

On a donc lieu de penser que dans des expériences faites avec d'autres piles de glaces semblablement disposées, et avec des incidences et des azimuts de polarisation peu différents, la valeur trouvée ci-dessus pour le coefficient K doit être sensiblement la même ; et l'on peut la considérer comme assez approchée de la vraie valeur, pour l'employer à prévoir, dans des circonstances analogues, les changements de rotation, qui peuvent résulter de petits changements dans la vitesse de la lumière.

Cherchons maintenant, *quel est le changement de vitesse que l'on peut attribuer à un rayon de lumière, dans l'intérieur du verre, lorsqu'on suppose ce corps en mouvement.*

Bien qu'aucune expérience positive n'ait encore décidé la question, les probabilités les plus grandes autorisent à supposer, que le mouvement du milieu doit donner lieu pour le

verre à un changement de vitesse du rayon intérieur, analogue à celui que l'expérience a constaté pour l'eau, et que ce changement doit se faire, pour l'un comme pour l'autre milieu, suivant l'hypothèse conçue par Fresnel, comme la plus propre à expliquer à la fois le phénomène astronomique de l'aberration de Bradley et l'expérience négative d'Arago sur la réfraction de la lumière des étoiles par un prisme de verre : réfraction que ce grand physicien avait supposée devoir être influencée par le mouvement de la terre dans son orbite, et que l'expérience a montrée être parfaitement constante.

Cette hypothèse s'accorde également bien avec plusieurs autres expériences négatives sur le même sujet, telles que celle de M. Babinet sur les interférences observées à travers le verre sous l'influence du mouvement terrestre, et celle que j'ai rapportée plus haut sur les interférences observées à travers l'air en mouvement. On est donc autorisé à employer la formule de Fresnel, pour prévoir la valeur du changement de vitesse, que peut éprouver le rayon intérieur du verre, sous l'influence du mouvement.

Cette formule est la suivante :

m étant l'indice de réfraction,

u la vitesse du corps.

Le changement de vitesse doit être $\pm u\left(1 - \frac{1}{m^2}\right)$, le signe + correspondant à un mouvement du corps dirigé dans le même sens que la propagation du rayon, le signe — au mouvement en sens opposé.

La plus grande vitesse d'un corps matériel, qu'il nous soit donné de faire intervenir dans nos expériences, est certainement la vitesse de translation de la terre dans son orbite, vitesse que notre esprit peut à peine concevoir, et qui n'est pas moindre en effet de 31 000 mètres par seconde. Ce mouvement, qui est insensible à nos yeux, parce que nous en sommes animés simultanément avec tous les objets qui nous entourent, a lieu suivant une direction qui, pour nos instru-

ments, varie sans cesse, et avec l'époque de l'année, et avec l'heure du jour, mais qu'il est toujours facile de déterminer. A l'époque des solstices, par exemple, la direction de ce mouvement se trouve être horizontale, et de l'est à l'ouest à l'heure de midi ; de sorte que dans ces circonstances, une lame de verre recevant un rayon de lumière venant de l'ouest, doit être considérée comme se mouvant réellement d'une vitesse de 31000 mètres par seconde, dans un sens contraire à celui de la propagation de la lumière. Si au contraire le rayon incident vient de l'est, le verre doit être considéré comme se mouvant avec cette même vitesse, dans la même direction que la lumière. Toutefois, pour que cette manière de voir soit légitime, il faut admettre que l'éther lumineux dans lequel la terre est plongée, n'est pas animé du même mouvement qu'elle : hypothèse qui sans être encore démontrée, paraît être la plus probable, d'après l'ensemble des faits connus, et surtout d'après les épreuves optiques auxquelles ont été soumis l'air et l'eau en mouvement.

Voici pour le verre, le changement de l'indice, correspondant au changement de vitesse du rayon, produit par le mouvement terrestre :

v et v' étant les vitesses de la lumière dans l'air et dans le verre, l'indice de réfraction est

$$m = \frac{v}{v'},$$

pour un accroissement très-petit, $\Delta v'$, on a sensiblement

$$(1) \qquad \Delta m = -\frac{v \Delta v'}{v'^2},$$

la formule de Fresnel donne pour la variation de v' par l'effet du mouvement opposé à la direction de la propagation

$$\Delta v' = -u\left(1 - \frac{1}{m^2}\right) = -u\left(\frac{v^2 - v'^2}{v^2}\right);$$

cette quantité, toujours très-petite relativement à v' $\Big(u$

étant la vitesse de la terre égale $\frac{v'}{10\,000} \times \frac{3}{2}$) peut être substituée dans l'équation (1), qui devient

$$\Delta m = \frac{v}{v'^2} u \left(\frac{v^2 - v'^2}{v^2}\right) = \frac{u}{v} \left(\frac{v^2 - v'^2}{v'^2}\right) = \frac{u}{v} (m^2 - 1),$$

prenant l'indice du verre $m = 1,513$, on trouve en effectuant le calcul numérique

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{11740}.$$

Nous avons trouvé plus haut, qu'à un changement $\frac{\Delta m}{m}$ dans l'indice, correspond pour la rotation, un changement $\frac{\Delta \rho}{\rho} = K \frac{\Delta m}{m}$, K étant $= 4,7$; on aura donc enfin pour l'influence du mouvement de la terre sur la rotation

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 4,7 \times \frac{1}{11740} = \frac{1}{2500}.$$

Il résulte de ce calcul que le changement occasionné par le mouvement de la terre, dans la vitesse du rayon réfracté, doit donner lieu à un changement correspondant dans l'azimut du plan de polarisation, égal à $\frac{1}{2500}$ de sa valeur.

On a supposé dans le calcul que le mouvement du verre avait lieu dans un sens opposé à celui de la propagation du rayon, d'où résulte une augmentation probable de rotation de $\frac{1}{2500}$. L'effet inverse résulte évidemment du mouvement inverse, c'est-à-dire une diminution de rotation de $\frac{1}{2500}$.

La différence des deux effets de signes contraires sera :

$$\frac{2}{2500} = \frac{1}{1250}.$$

Ainsi la rotation produite par une lame de verre doit varier de $\frac{1}{1250}$, selon que le rayon se propagera dans le sens du mouvement de la terre ou dans un sens opposé.

Lorsqu'on produit la rotation au moyen de lames très-inclinées, il faut de plus tenir compte du changement de direction du rayon, par l'effet de la réfraction à l'intérieur de la lame. Il convient alors de partager la vitesse u en deux composantes qui sont

$$u \sin(i - r) \quad \text{et} \quad u \cos(i - r),$$

la première étant perpendiculaire au rayon doit être négligée; la seconde, seule efficace, doit être substituée dans les calculs précédents à la valeur de u, ce qui conduit à multiplier par $\cos(i - r)$ la valeur finale que l'on vient de trouver.

Pour $i = 70^\circ$, par exemple, la fraction $\frac{1}{1250}$ devient $\frac{1}{1500}$ et la fraction prend des valeurs intermédiaires pour des incidences comprises entre 0 et 70 degrés.

C'est donc, en dernière analyse, *un changement de rotation qui ne doit guère surpasser* $\frac{1}{1500}$, *qu'il s'agit de rechercher par l'expérience.*

Une seule lame de verre recevant un rayon sous l'inclinaison de 70 degrés, le plan de polarisation de ce rayon étant à 20 degrés du plan de la réfraction; le plan de polarisation du rayon transmis subit une rotation de $6^\circ 40'$. Cet angle multiplié par $\frac{1}{1500}$ donne 16 secondes pour l'effet probable dû au mouvement de la terre.

Cette quantité serait évidemment trop petite pour être observée avec certitude; mais en examinant avec attention les particularités très-curieuses que présente ce genre de phénomènes, on trouve des ressources variées pour rendre

cette quantité beaucoup plus grande, et susceptible d'être enfin soumise à l'observation d'une manière décisive.

D'abord, cette rotation du rayon réfracté, est indépendante de l'épaisseur du milieu; on le constate facilement par l'expérience, en employant des glaces d'épaisseurs différentes, les autres conditions restant les mêmes, les rotations produites par les glaces les plus épaisses ne diffèrent aucunement de celles produites par les plus minces. Le phénomène ne se produit donc qu'aux surfaces du verre, et il peut, par conséquent, être multiplié avec le nombre de ces surfaces; il suffit en effet d'employer des glaces multiples successivement placées sur le trajet du rayon, et dont les effets s'ajoutent les uns aux autres, pour produire des rotations très-considérables, dont la grandeur ne paraît devoir être limitée que par l'affaiblissement successif du rayon transmis, dû surtout aux réflexions produites par toutes les surfaces.

Si donc, au lieu d'une glace comme dans l'exemple précédemment cité, on en plaçait successivement quarante, recevant chacune le rayon sous la même incidence de 70 degrés, et l'azimut de la polarisation du rayon incident étant pour chacune d'elles du même angle 20 degrés, on aurait une rotation de $40 \times 6^{\circ} 40'$ ou de $266^{\circ} 40'$ dont $\frac{1}{1500}$ serait $10' 40''$, quantité dont l'existence, sinon la valeur absolue, pourrait être constatée avec certitude par l'expérience, et qui pourrait, sans doute, être augmentée encore.

Les raisonnements qui précèdent, ayant paru donner une grande probabilité, à l'existence d'un phénomène nouveau d'une grande importance pour la théorie de la lumière, et particulièrement propre à étendre nos connaissances sur les rapports de l'éther avec la matière pondérable, on s'est efforcé de réaliser les conditions physiques les plus convenables à la recherche de ce phénomène. Si ces efforts devaient conduire à un résultat négatif, on pouvait néanmoins espérer, que ce résultat même, rigoureusement

constaté, ne serait pas sans utilité pour la science; on sait, en effet, que dans ce genre de recherches, les résultats négatifs, ont été jusqu'à présent les plus ordinaires, et que cependant la théorie a fait des progrès considérables, en s'appuyant sur ceux de ces faits qui ont été constatés avec une rigoureuse certitude.

Moyen d'isoler le rayon réfracté par des piles de glaces.

Les premiers essais ont eu pour but d'isoler parfaitement le rayon réfracté, qui seul devait être observé, des autres rayons réfléchis par les surfaces du verre.

On sait qu'en employant une glace à surfaces parallèles, le rayon transmis, est composé du rayon réfracté direct, et d'un nombre illimité de rayons, ayant subi 2, 4, 6, etc., réflexions sur les deux surfaces; les intensités de ces rayons accessoires, étant de plus en plus faibles, à mesure que le nombre des réflexions est plus considérable. Le nombre de ces rayons réfléchis augmente rapidement, lorsqu'on emploie plusieurs glaces superposées, comme dans les piles de glaces, et en ne considérant même que ceux dont l'intensité est comparable à celle du rayon direct, leur nombre devient comme infini.

On remarquera de plus que la polarisation d'un rayon étant modifiée généralement par la réflexion, tous ces rayons auront des états de polarisation variés, différents pour chacun d'eux, et différents de l'état de polarisation du rayon direct.

De nombreux essais, qu'il est inutile de rapporter, ont conduit à adopter la disposition suivante, comme la plus avantageuse.

Les glaces ne sont pas à faces parallèles, mais légèrement prismatiques (l'angle du prisme compris entre 10′ et 40′), elles sont rectangulaires de 50 sur 17 millimètres, la base du prisme coïncidant avec un des petits côtés, l'épaisseur est comprise entre 1 et 2 millimètres; ces glaces sont assemblées

par piles de quatre glaces chacune, dans de petites boîtes en cuivre percées sur deux faces opposées pour le passage du rayon, et chaque glace est inclinée sur les glaces voisines de 2 degrés environ, au moyen de petites cartes interposées.

Il était important que le rayon ne fût pas dévié de sa direction par son passage à travers ces glaces prismatiques; autrement il eût été très-difficile de multiplier le nombre des piles, sans que le rayon sortît du champ de la vision. Dans ce but, *trois* des glaces ont les mêmes angles de 10′ ouverts dans la même direction, et la *quatrième* glace un angle voisin de 40′, ouvert dans une direction opposée. De plus, les trois angles de 2 degrés formés par les inclinaisons mutuelles des quatre glaces, sont ouverts dans la même direction que les trois angles des glaces de 10′ (1). Il est, en outre, important que les glaces soient placées bien librement dans leur support en cuivre, de manière à ne subir ni flexion, ni torsion, qui pourraient donner lieu à des effets particuliers, sur la polarisation du rayon réfracté.

Ces dispositions minutieuses ont été reconnues nécessaires pour isoler complétement le rayon direct, et lui conserver en même temps une direction sensiblement parallèle à sa direction première.

Lorsqu'on se sert d'une pile semblable, placée devant l'œil sous un angle d'environ 60 degrés, pour regarder de loin la flamme d'une bougie, on voit un nombre presque infini d'images, les unes parfaitement isolées, les autres disposées par groupes, mais toutes situées sur une même ligne droite, comprise dans le plan commun aux réfractions

---

(1) Il convient de remarquer que la valeur de l'angle de la quatrième glace opposée aux trois premières, et destinée à compenser les déviations qu'elles produisent, est subordonnée à l'inclinaison sous laquelle la pile doit être employée; la valeur de 40 minutes convient à des inclinaisons comprises entre 50 et 70 degrés. Pour des inclinaisons plus faibles, cette valeur serait plus faible aussi, et ne serait plus que de 30 minutes, c'est-à-dire égale à trois fois l'angle des autres glaces, si le rayon traversait la pile dans la direction la plus voisine des normales à chacune des glaces.

et aux réflexions; et en faisant tourner la pile autour du rayon visuel, on voit toutes les images se mouvoir circulairement, autour d'une image centrale immobile, parfaitement nette, et isolée des autres : c'est l'image formée par le rayon réfracté, pur de tout mélange avec d'autres rayons. En plaçant devant l'œil plusieurs piles semblables, à la suite les unes des autres, sous la même inclinaison et dans différents azimuts, on voit le nombre des images se multiplier encore, mais l'image centrale rester toujours pure et séparée de toutes les autres, excepté dans quelques positions particulières, qu'il est facile d'éviter.

J'indiquerai encore une combinaison de verres un peu différente qui a été employée pour de grandes inclinaisons. La pile se compose de deux glaces d'un angle de 10′, faisant entre elles un angle de 2 degrés, et séparées par un angle de 6 degrés d'une troisième glace, dont l'angle ouvert dans une direction opposée est de 27′.

Ces deux dispositions seront distinguées par les désignations de piles à trois verres, et piles à quatre verres; pour abréger, on ne mentionnera pas d'autres arrangements un peu différents, dont plusieurs ont été employés avec succès concurremment avec les précédents.

Disposition optique employée pour observer les rotations.

Deux longues règles de 2 mètres environ ont été réunies latéralement sous un angle obtus, de manière à former un support en forme de rigole, sur lequel on peut placer à des distances variables, des fragments cylindriques de tubes de lunette, qui étant tous du même diamètre, se trouvent ainsi naturellement centrés les uns par rapport aux autres.

Ces fragments de tubes ou *viroles*, indépendantes les unes des autres, sont destinées à porter dans leur intérieur et à permettre de tourner dans différents azimuts, plusieurs pièces optiques, telles que prismes de Nicol, lentilles, piles de glaces, etc., qui y sont fixées dans des liéges et dont la dé-

signation ainsi que l'usage vont être indiqués tout à l'heure.

L'ensemble est placé horizontalement sur un pied élevé, qui permet de le faire tourner autour d'un axe vertical, de manière à le diriger à volonté vers tous les points de l'horizon. Voici la série des pièces principales portées par les viroles, en commencant par l'extrémité où le rayon est introduit et finissant par celle où le rayon quitte l'appareil pour pénétrer dans l'œil de l'observateur :

1°. Un prisme polarisant avec un petit écran à ouverture circulaire ou rectangulaire de quelques millimètres seulement. La virole qui le porte, est munie d'une aiguille qui se meut sur un cercle divisé fixé à l'extrémité de l'appareil. Ce prisme est destiné à polariser la lumière incidente, l'aiguille à indiquer sur le cercle divisé la position du plan de polarisation, l'écran enfin à limiter le faisceau de lumière.

2°. A une certaine distance, 50 centimètres environ, de l'écran précédent, une lentille d'un foyer principal égal à cette même distance, et destinée à rendre parallèles les rayons émanés du plan occupé par l'ouverture de l'écran.

3°. Une série de viroles portant les piles de glaces orientées dans différents azimuts, déterminés au moyen de divisions tracées sur le bord des viroles.

4°. Une seconde lentille semblable à la précédente, et destinée à réunir les rayons qui ont traversé les piles, en une image de même forme et de mêmes dimensions que l'ouverture de l'écran.

5°. Un appareil analyseur muni d'une lentille oculaire convenable, la virole qui le porte est aussi munie d'une aiguille qui parcourt les divisions d'un cercle gradué fixé à l'extrémité de l'instrument. Ces dernières pièces sont destinées, à déterminer avec précision la position du plan de polarisation, modifié par les piles de glaces. On a employé, suivant les circonstances, comme analyseur : 1° un prisme polarisant agissant par extinction; 2° un prisme polarisant joint au polariscope à franges de M. de Senar-

mont; 3° un prisme polarisant joint à un quartz perpendiculaire à teinte sensible de M. Biot, ou à deux quartz semblables à rotations contraires de Soleil. L'appareil dans son entier forme une sorte de lunette située horizontalement et qui peut être dirigée à volonté vers l'est ou vers l'ouest sans déranger aucune des pièces qui la composent, et seulement en faisant décrire à l'appareil un angle de 180 degrés autour de la verticale.

Comme on l'a déjà fait remarquer, à l'époque du solstice, où beaucoup de ces expériences ont été faites, le mouvement annuel est dirigé à l'heure de midi de l'est à l'ouest, de sorte que l'instrument recevant un rayon venant de l'ouest, les piles de glaces se meuvent alors dans un sens opposé à celui de la propagation du rayon; mais l'instrument étant retourné aussitôt et recevant un autre rayon venant de l'est, les piles de glaces se meuvent alors dans le même sens que le rayon. De cette manière l'on peut comparer immédiatement les phénomènes de rotation produits par les piles dans l'une et dans l'autre circonstance.

Pour des époques autres que l'un des solstices, la direction du mouvement terrestre est notablement différente, mais il est toujours facile de la déterminer.

Pour faire commodément et rapidement la double observation, on a disposé à l'avance deux miroirs fixes, l'un à l'est, l'autre à l'ouest de l'instrument, et au moyen d'un héliostat, on dirige un faisceau de lumière solaire, alternativement sur l'un ou l'autre de ces miroirs, d'où il est réfléchi vers l'instrument; de sorte qu'ayant fait une première observation, en regardant vers l'ouest, c'est-à-dire dans la direction du mouvement terrestre, si l'on veut faire une autre observation dans la direction opposée, il suffit de diriger le rayon venant de l'héliostat vers le miroir de l'est et de tourner ensuite l'appareil d'un angle de 180 degrés autour de son axe vertical.

Quelques dispositions accessoires, qu'il serait trop long

de décrire, ont pour but d'éviter les inégalités de flexion de l'instrument, et d'assurer la parfaite identité des directions du rayon dans les observations comparatives.

En résumé, cet appareil permet de placer une série de piles de glaces sur le trajet d'un faisceau de lumière polarisée parallèle, le plan de la polarisation primitive étant déterminé par un cercle divisé, et la rotation de ce plan par l'action des piles, étant mesurée sur un second cercle divisé, au moyen d'un analyseur convenable, et l'instrument peut être orienté dans différentes directions de manière à étudier l'influence du mouvement terrestre sur les phénomènes.

Premiers essais pour produire de grandes rotations.

On désignera par :

α, l'azimut de la polarisation primitive rapporté au plan de réfraction de la 1re pile ;

α', α'', les azimuts de la polarisation incidente pour la 2e, 3e,..., piles, rapportés aux plans de la réfraction de chacune de ces piles ;

φ, l'azimut de la polarisation finale rapporté au plan de réfraction de la 1re pile ;

$\rho = \varphi - \alpha$, la rotation imprimée au plan de polarisation par l'action de tout le système ;

i, l'angle d'incidence du rayon sur chaque pile. Les glaces étant légèrement prismatiques et inclinées l'une sur l'autre, cet angle est rapporté au plan moyen passant par le milieu de la pile ; il est un peu différent pour chaque glace.

Une première série de 6 piles de glaces, construites d'une manière plus imparfaite que celle qui a été décrite plus haut, a été formée en empruntant vingt-quatre fragments semblables à un morceau de glace d'Allemagne, présentant accidentellement un angle voisin de 10 minutes et paraissant d'un verre bien recuit, les angles des glaces ont été opposés deux à deux.

Pour une incidence voisine de 55 degrés et des azimuts α, α', α'',..., égaux et de 30 degrés on a eu :

		Rotation.
pour 1 pile.........	$\rho =$	$18^\circ\,24'$
2 piles.........	$\rho =$	$36^\circ\,58'$
4 piles.........	$\rho =$	$78^\circ\,24'$
6 piles.........	$\rho =$	$119^\circ\,6'$

Dans ces premiers essais on observait seulement avec la lumière des nuées, et cependant, malgré la faiblesse de cette lumière et le grand nombre de verres interposés, l'intensité était restée suffisante; et la rotation obtenue était déjà assez considérable, pour faire espérer qu'en employant la lumière solaire, on aurait une intensité qui permettrait d'augmenter encore le nombre des piles et de produire ainsi des rotations beaucoup plus grandes. Mais en observant attentivement les circonstances de cette expérience, on a remarqué certaines particularités, qui pouvaient faire prévoir des difficultés nouvelles, lorsque l'on voudrait multiplier le nombre des piles.

En effet, après son passage à travers les 6 piles inclinées, le rayon réfracté présente bien une polarisation apparente dont le plan est à 119 degrés du plan primitif; mais en réalité le phénomène est plus complexe. Voici ce que l'on remarque en observant avec un prisme de Nicol pour seul analyseur :

1°. *Dispersion des plans de polarisation des couleurs. Moyens de la compenser.* — L'image réfractée ne s'éteint pour aucune des positions de la section principale du prisme; elle présente seulement un minimum d'intensité, avec changement de teinte assez prononcé, surtout lorsque l'on emploie la lumière solaire, ce phénomène paraît correspondre à une dispersion des plans de polarisation des rayons simples, dont les azimuts iraient en croissant, du rouge au violet; c'est en effet ce qui a lieu, et cette dispersion est

une conséquence certaine de la différence qui existe entre les indices de réfraction des couleurs.

Nous avons trouvé plus haut, en comparant les rotations ρ aux indices m, pour le flint et le verre, dans des circonstances peu différentes de celles-ci, que l'on a la relation :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 4,7 \frac{\Delta m}{m},$$

d'après la dispersion connue du verre, en appelant m_r l'indice des rayons rouges et m_v l'indice des rayons violets, on trouve :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_v - m_r}{m_r} = \frac{1}{75},$$

c'est la fraction dont l'indice des rayons rouges doit être augmenté, pour égaler l'indice des rayons violets.

D'où

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 4,7 \times \frac{1}{75} = \frac{1}{16},$$

c'est la fraction dont la rotation des rayons rouges doit être augmentée, pour donner la rotation des rayons violets. Pour $\rho = 119^\circ$, la différence des azimuts de polarisation du rouge et du violet, ou *la dispersion de rotation*, doit donc être :

$$\frac{119^\circ}{16} = 7^\circ 24'.$$

Cette dispersion des plans des couleurs, s'accroîtrait évidemment avec le nombre des piles, et pourrait nuire à la détermination exacte des rotations, on a donc cherché à s'en affranchir. Pour atteindre ce but, on a eu recours à certains milieux doués de pouvoir rotatoire, comme le quartz perpendiculaire à l'axe et plusieurs huiles essentielles, dans lesquels le pouvoir rotatoire est accompagné d'un pouvoir dispersif très-énergique, d'après les recherches de M. Biot. Une épaisseur de l'un de ces milieux choisie pour produire

une dispersion des couleurs, égale et contraire à la dispersion produite par les piles étant ajoutée à la suite de ces dernières sur le trajet du rayon réfracté, il se produit successivement deux effets égaux et opposés qui s'annulent réciproquement, et les plans des couleurs se trouvent ramenés approximativement dans le même azimut.

Cette compensation a fort bien réussi ; la rotation des piles ayant lieu vers la gauche, on a employé avec succès pour achromatiser l'image, l'essence de citron, renfermée dans un vase à faces parallèles, sous une épaisseur peu différente de 10 millimètres.

Dans d'autres circonstances et avec d'autres rotations, on a employé avec avantage des mélanges variés d'essence de citron et d'essence de térébenthine qui ont permis d'obtenir par des tâtonnements successifs, un achromatisme très-exact. L'avantage que présentent surtout les huiles essentielles, est de ne pas exiger une orientation précise comme le quartz; elles permettent de plus d'obtenir sous une même épaisseur, un milieu diversement actif, par des mélanges en proportions variées de liquides doués de propriétés opposées.

2°. *Polarisation elliptique de l'image, et autres effets produits par la trempe du verre.*

Une autre particularité que présente le rayon, après son passage à travers les six piles précédentes, c'est que même lorsque la dispersion de rotation a été compensée et que l'image n'est plus colorée, elle ne s'éteint encore complétement dans aucune position du prisme analyseur; elle passe seulement par un minimum d'intensité. La lumière est donc partiellement dépolarisée, et étant soumise à des épreuves variées, elle a présenté les principaux caractères de la *polarisation elliptique*. Ce phénomène est peu sensible avec une seule pile, il a augmenté graduellement d'intensité avec deux, quatre et six piles, de sorte que l'on pouvait présumer, d'après ces premiers résultats, qu'il se manifesterait

d'une manière de plus en plus dominante, lorsqu'on multiplierait encore le nombre des piles pour obtenir des rotations de plus en plus grandes ; ce que l'expérience a vérifié, comme nous le verrons plus loin.

Ce changement dans l'état de polarisation du rayon, sous l'influence de réfractions multiples, était-il essentiellement lié au phénomène de la rotation? ou bien était-ce un effet accidentel troublant le phénomène principal, mais que l'on pouvait espérer d'annuler par quelque artifice, en laissant le phénomène de la rotation parfaitement isolé? Cette question, qu'il fallait résoudre avant d'aller plus loin, a donné lieu à de longues recherches et à des tâtonnements multipliés, dont je ne rapporterai que les résultats principaux :

1°. La dépolarisation apparente qui accompagne la rotation, résulte de ce que la polarisation rectiligne du rayon, a été remplacée par la polarisation elliptique, facile à reconnaître par les changements de teinte qu'elle fait naître dans une lame de gypse.

2°. Cet effet n'est pas en rapport constant avec la rotation ; mais au contraire, pour une même rotation produite avec des séries diverses de piles, formées de verres d'origines différentes, l'effet est plus fort ou plus faible selon les piles employées.

3°. La dépolarisation paraît uniquement due, à un état physique accidentel, résultant d'un refroidissement trop brusque subi par le verre dans sa fabrication. En effet l'intensité du phénomène paraît bien être en rapport avec le degré de trempe des verres, constaté d'ailleurs par des procédés différents. Ces épreuves ont montré que, sauf de très-rares exceptions, toutes les glaces du commerce peuvent être assimilées, quant à leurs propriétés principales, à des lames d'une substance biréfringente à des degrés divers, dont l'axe de double réfraction serait perpendiculaire aux faces des lames.

4°. Les effets de la trempe des verres apportent au phénomène principal des rotations, des complications singulières que je vais indiquer.

D'abord, la rotation totale produite par une série de piles, est en général plus grande que la somme des rotations produites individuellement par chaque pile isolée. L'excès est déjà bien marqué dans l'exemple précédent, car il est d'environ 10 degrés sur 119 degrés de rotation. En joignant aux 6 piles précédentes une autre série de 8 piles semblables, mais d'un verre moins réfringent, la somme des rotations des 14 piles réunies devait donner 245 degrés; l'observation a donné 266 degrés, l'excès est de 21 degrés. De plus, pour ces rotations très-grandes, la position du plan de polarisation devenait plus incertaine, parce que les caractères de la polarisation elliptique étaient plus prononcés.

On observe en outre un autre effet singulier et bien plus fâcheux, eu égard au but de ces recherches. Comme il s'agit de mettre en évidence de petits changements de rotation produits par chaque pile, il faut que chacun des petits accroissements se conserve, dans le passage du rayon par les piles suivantes, de manière à s'ajouter tous individuellement pour produire, dans la rotation finale, un accroissement égal à leur somme. On a donc étudié les piles sous ce rapport, en déplaçant le plan primitif d'un petit angle, $\Delta\alpha = 30'$, et cherchant si le plan final se déplaçait de la même quantité $\Delta\varphi = \Delta\alpha$. Cette égalité se maintient pour un petit nombre de piles; mais avec 10, le déplacement $\Delta\varphi$ est presque nul, le système n'est plus sensible à un petit déplacement de l'azimut primitif; avec 14 piles, le plan final se meut dans un sens opposé au déplacement du plan primitif, et l'on a sensiblement $\Delta\varphi = -\Delta\alpha$. Ces mouvements singuliers du plan de polarisation sont du reste, comme on s'en est assuré, dépendants quant à leur intensité du degré de trempe plus ou moins prononcé que possède le verre. Ils présentent quelque analogie, avec les jeux de polarisation

qui prennent naissance, lorsqu'on soumet un rayon polarisé à des réflexions multiples à la surface des métaux; et doivent être attribués, comme ces derniers, à des différences complexes de phases et d'intensités, qui s'établissent entre les deux composantes rectangulaires du mouvement vibratoire, sous l'influence des circonstances auxquelles il est soumis.

Je ferai remarquer de plus que d'autres causes capables de donner au verre des propriétés biréfringentes, comme la compression, la torsion, existant même à un degré extrêmement faible dans les lames, produisent des effets analogues et plus complexes encore. Les premières piles employées étaient formées de verres fixés entre eux avec de la gomme laque. C'est après avoir constaté dans ces piles, des effets dus évidemment à des actions mécaniques de cette espèce, que l'on a reconnu la nécessité de la disposition décrite plus haut, dans laquelle les verres sont placés librement dans des supports en métal. Cependant les effets dus à la trempe subsistent toujours; ils peuvent seulement être atténués en employant des lames très-minces; mais même avec cette précaution, ils troublent toujours le phénomène simple de la rotation, lorsque celle-ci est un peu considérable.

Les difficultés résultant de la trempe des verres, sont les plus grandes qui aient été rencontrées dans ces recherches. Un nombre considérable de fragments de verres, d'origines et de natures diverses, ont été examinés avec soin; aucun n'a été trouvé complétement exempt de trempe. On a essayé de recuire de diverses manières les glaces, et l'on est parvenu à diminuer seulement la trempe, sans la détruire. Des essais spéciaux ont été faits dans plusieurs verreries sans résultats plus complets. Cependant, malgré ces insuccès, il est permis d'espérer que de nouveaux essais, conduits avec persévérance, permettront de résoudre prochainement cette difficulté.

Moyens employés pour compenser les effets de la trempe.

Cependant, en attendant que l'on puisse opérer avec des verres tout à fait propres à ces expériences, on a cherché à tirer parti des meilleurs verres que l'on avait pu se procurer, et au moyen de quelques artifices de compensation et de dispositions spéciales que je vais décrire, on est parvenu à réaliser des conditions assez favorables, pour que l'influence du mouvement sur les rotations puisse être recherchée par l'expérience.

En premier lieu, on a constaté que pour des inclinaisons de plus en plus grandes des piles, les rotations croissent très-rapidement, tandis que les effets de polarisation elliptique n'augmentent que lentement. Il y avait donc de l'avantage à incliner fortement les piles.

En second lieu, on a trouvé qu'à une pile fortement inclinée on peut opposer, dans un azimut contraire, une pile moins inclinée et formée de verres où la trempe est plus forte. Cette seconde pile tendant à produire une rotation plus faible, mais contraire à celle de la première, la rotation de celle-ci en est seulement un peu diminuée; tandis que les effets de polarisation elliptique, également opposés, peuvent se compenser exactement, à cause de l'activité supposée plus grande de la pile compensatrice. Une seule glace épaisse, et d'un degré de trempe convenable, peut produire une compensation semblable, en diminuant moins encore la rotation.

Ce moyen réussit d'une manière satisfaisante; mais il exige des soins minutieux et des tâtonnements souvent très-longs. De plus, en multipliant les épaisseurs et les surfaces du verre, il affaiblit notablement la lumière. Cependant on a pu, sans trop de difficultés, obtenir par cette méthode des rotations, peu considérables, il est vrai, mais pour lesquelles le rayon transmis ne donnait plus aucun signe de polarisation elliptique, et se comportait sensiblement comme un rayon simplement polarisé.

La dispersion des couleurs était d'ailleurs compensée par une épaisseur convenable d'huile essentielle.

On obtient ainsi, assez facilement, des rotations d'environ 50 degrés; et si les effets de la trempe ont été exactement neutralisés, le phénomène de la rotation s'observe alors sans aucune complication et avec la plus grande netteté. Nous avons vu plus haut que le changement de rotation que le mouvement de la terre pouvait produire, devait être peu différent de $\frac{1}{1500}$ de la valeur de la rotation; or $\frac{1}{1500}$ de 50 degrés est égal à 2 minutes. Une variation de rotation, de cet ordre de grandeur, est si faible, que l'on ne pourrait guère espérer de l'atteindre, par l'observation directe.

Moyens d'amplifier les changements de rotation.

Les effets des piles, attentivement étudiés, ont heureusement présenté des ressources imprévues, pour amplifier et rendre observables de très-petits changements dans la position du plan de polarisation. Le principe du procédé que je vais indiquer a été déjà signalé par M. Botzenhart.

Si l'on compare entre elles les valeurs des rotations que produit une pile, lorsque l'azimut de la polarisation incidente rapporté au plan de la réfraction, varie en croissant à partir de 0 degré; on observe que les rotations croissent avec une rapidité remarquable dans les premiers degrés, de sorte qu'un mouvement très-petit du plan primitif, se traduit par un mouvement plus grand du plan final.

L'expérience a montré que pour une des piles de quatre verres précédemment décrites, l'incidence moyenne étant $i=70^\circ$, l'azimut de la polarisation incidente $\alpha=5^\circ$, un changement $\Delta\alpha$ apporté à cet azimut donne lieu à un changement de rotation $\Delta\rho = 3\Delta\alpha$; une variation dans la posi-

tion du plan primitif, est donc amplifiée trois fois par l'action de la pile dans ces circonstances.

Au lieu d'une pile seule on peut en employer successivement plusieurs, l'azimut de la polarisation incidente étant de même 5 degrés, pour chacune d'elles; alors les amplifications croîtront en progression géométrique et l'on aura :

pour 1 pile, amplification	= 3
2	= 9
3	= 27
4	= 81

Ce mode d'amplification exige pour les piles une orientation très-attentive, et il ne réussit que lorsque la polarisation elliptique du rayon a été exactement compensée; mais on voit qu'il permet de donner aux variations présumées de la rotation, une amplitude suffisante pour les rendre sensibles; en effet, le petit changement de deux minutes calculé précédemment, prend ainsi des valeurs de 6, 18, 54 minutes et $2^{\circ}42'$ lorsqu'il est amplifié par 1, 2, 3, ou 4 piles. La limite que présente cette amplification réside surtout dans l'affaiblissement rapide de l'intensité lumineuse et aussi dans les effets de polarisation elliptique, qui se manifestent également dans cette disposition, et dont la compensation par des verres distincts eût conduit à une complication excessive. Mais on peut atténuer et presque annuler cet effet, en remarquant que le phénomène de l'amplification ne dépend, que de *la valeur* et *non du signe*, de l'azimut de la polarisation incidente; cet azimut peut être alternativement $+5^{\circ}, -5^{\circ}$, pour les piles successives, sans changer la nature du phénomène; et, dans ce cas les effets de polarisation elliptique dus à chacune des piles, étant de sens opposés, se compensent approximativement d'une manière suffisante.

Disposition des piles et expériences.

Pour distinguer les deux groupes de piles dont on vient de parler, les premières destinées à produire les rotations seront appelées *piles rotatrices*, et les secondes *piles amplifiantes*.

On comprendra sans peine, quelles difficultés ont dû s'ajouter à des expériences essentiellement délicates, par suite de circonstances accidentelles aussi défavorables, qu'il a fallu provisoirement subir, en attendant que l'on puisse s'y soustraire d'une manière complète, comme on a tout lieu de l'espérer; et l'on ne sera pas surpris, que les expériences suivantes n'aient été faites qu'avec un petit nombre de combinaisons de piles, si l'on tient compte du temps et des soins nécessaires, pour réaliser chacune de ces combinaisons.

Afin que l'on puisse apprécier les résultats obtenus jusqu'ici, on va rapporter l'ensemble des observations, en y comprenant de premiers essais très-incomplets, et décrivant ensuite les dispositions plus avantageuses auxquelles on a été conduit par l'expérience.

1°. 2 piles rotatrices à 4 verres. Incidence $= 70°$, azimut $= 30°$.

Rotation totale à gauche de 63 degrés. — Suivies de 2 piles compensatrices $i = 30°$, $\alpha = -30°$

Rotation des 4 piles $= 57° 30'$.

Pour l'amplification : 2 piles à 4 verres.

$$i = 70°, \quad \alpha = + \text{ et } - 5°.$$

L'amplification est de 16 fois (mesurée directement).

Le 13 mai, vers 2 heures, la double observation, plusieurs fois répétée, en dirigeant l'appareil alternativement, vers l'ouest et vers l'est, a donné un excès de rotation pour la direction ouest, d'environ 40 minutes.

Ces déterminations, ainsi que la plupart des suivantes, ont été faites avec la lame de quartz à deux rotations.

L'excès estimé par le calcul, comme on le verra plus loin dans un exemple détaillé, est de 30 à 35 minutes.

2°. Même disposition générale, mais l'azimut des 2 piles rotatrices est de 20 degrés au lieu de 30 degrés. Rotation totale 58 degrés.

Du 14 au 24 mai, des observations nombreuses, mais comme les précédentes entachées de plusieurs causes d'erreur, ont donné, à des heures voisines de midi, des excès constamment en faveur de la direction ouest, et d'une valeur approchée de 70, 75, 60, 50 minutes.

L'excès estimé par le calcul est de 45 à 50 minutes.

Une autre disposition peu différente a encore donné des résultats analogues. Ces premières observations n'ont quelque importance, que par l'existence et le signe des excès de rotation, qui se sont manifestés constamment dans la direction ouest ; quant à leur valeur, elle est encore trop incertaine.

3°. Mêmes incidences et azimuts que précédemment :

Mais d'abord, les 2 piles compensatrices à 4 verres ;

Ensuite, 2 piles rotatrices à 4 verres ;

Puis, 4 piles amplifiantes à 3 verres.

Enfin un quartz mince, destiné à compenser la dispersion des couleurs, interposé entre les deux piles amplifiantes du milieu de la série.

Voici comment on peut calculer approximativement l'effet probable de ce système qui sera désigné par (A) :

1[re] pile rotatrice, $\rho = 29^{\circ} = 1740'$ dont $\frac{1}{1500} = 1',16$.

Amplification (mesurée) par la 2[e] pile rot. $= 1,32$.

Amplification (mesurée) par les 4 piles à 3 verres $= 30$.

Amplification totale $= 1,32 \times 30 = 39,6$.

Effet total $= 1',16 \times 39,6 =$ .... 46'

2[e] pile rotatrice, $\rho = 29^{\circ}$ dont $\frac{1}{1500} = 1',16$.

Amplification par les 4 piles à 3 verres $= 30$.

Effet total $= 1',16 \times 30 =$ .... 34',8

Somme des effets 80',8

Les deux piles compensatrices placées en avant de tout le système donnent : rotation totale

$$\rho = -6^{\circ} = -360' \text{ dont } \frac{1}{500} = -0',24 \text{ (1)}.$$

Amplification par toutes les piles suivantes

$= 1,32 \times 1,32 \times 30 = 52,5$

Effet total $= -0',24 \times 52,5$.......... $-12',6$

Première valeur de l'effet résultant...... = 68',2

Ce nombre devrait encore être diminué de quelques minutes, pour tenir compte de l'action propre des piles amplifiantes, dont la première surtout doit avoir un effet sensible, mais on ne peut que l'évaluer à quelques minutes ; on peut donc prendre comme un nombre plus approché le nombre de 65 minutes.

Mais le calcul suppose que les rotations seront produites dans l'azimut le plus favorable ; aussitôt qu'on s'éloigne un peu de cet angle, les amplifications diminuent assez rapidement. Le calcul devient alors très-incertain, mais il tend évidemment à donner des valeurs moindres, et l'on peut

(1) Comme il s'agit d'une correction assez faible, on a pris la fraction $\frac{1}{1500}$ comme pouvant s'appliquer à l'incidence de 30 degrés de ces piles ; en réalité cette fraction est alors un peu plus grande.

évaluer suivant les circonstances à 15′ *ou* 20′ *en moins* l'influence de cette cause de variation.

On peut donc, en dernier résultat, présumer que cette combinaison de piles (A) *pourra donner des excès pour la direction ouest, compris entre les nombres extrêmes* 45′ et 65′.

Quant à l'influence de l'époque et de l'heure sur l'intensité probable du phénomène, influence résultant de l'angle formé par l'horizontale est-ouest avec la direction du mouvement terrestre, elle peut être aisément évaluée en ne considérant que l'effet général.

Pour l'époque du solstice, la composante horizontale, est-ouest, du mouvement terrestre est $\frac{4}{5}$ vers $2^{h}30^{m}$; et vers 4 heures, $\frac{1}{2}$ seulement de sa valeur à midi.

Voici maintenant les nombreux résultats obtenus avec cette disposition (A).

Disposition (A).

DATES.	NOMBRE des observat. Vers l'est.	Vers l'ouest.	EXCÈS de rotation pour la direction ouest.	HEURE MOYENNE.	REMARQUES.
			o ′ ″	h m	
uin 2	11	18	33	4	(Excès calculé, au solstice à midi, 45′ à 65′).
3	34	32	45	2.30	
4	54	57	60	12	
5	46	55	66	12	
6	15	15	90	11.30	
	15	15	20	1 45	
	20	20	23	4	
7	15	15	53	11.30	
8	25	25	38	2.30	
9	30	27	25	3.30	
13	30	31	54	12	
15	17	19	73	1	
	20	22	8	4	
16	12	13	1.29	11.45	Dans ces trois séries on a introduit à dessein une erreur constante dans l'appareil en inclinant l'axe de rotation, afin d'observer l'influence de l'heure dans des conditions différentes des précédentes.
	12	15	1.15	2.15	
	21	18	1. 1	4	
20	17	21	42	3	
21	27	29	57	12.15	A partir de cette série, on a ajouté à l'appareil une lunette accessoire destinée à assurer l'identité de direction du rayon dans les deux situations de l'appareil.
	21	15	31	4	
24	40	41	46	12.15	
	20	22	— 7	4	Excès inverse, c'est-à-dire pour la direction est.
27	10	10	53.30	1.30	A partir de cette série l'appareil est consolidé avec deux longs tubes de verre mastiqués pour éviter les flexions.
	10	10	37	3	
	10	10	23.30	4	
28	11	12	60	12	
30	20	20	32	2.30	
uillet 1	26	23	53.30	12.45	
2	24	20	49	11.30	Un fil à plomb est ajouté à l'appareil pour maintenir l'axe vertical et éviter les flexions.
	15.	15	23.30	4	
3	25	15	39	11.15	
	15	15	19	4	
4	10	10	39	1	
	16	16	9.30	4	
5	10	20	56.30	1	Un des miroirs (celui de l'est) ayant paru défectueux, l'autre est divisé en deux parties, la première pour l'est, la seconde pour l'ouest.
	10	10	26	3	
6	20	20	55.30	12.15	
	10	10	25	2.30	
	10	10	23.30	3.45	
7	10	15	47	2.30	
	10	14	30	4	
8	10	20	62	11.15	Amélioration des images par un petit changement de direction du rayon et par l'addition d'un écran.
	10	20	50	12.45	
	11	12	43	2.45	
	10	10	19	4	
9	8	8	55.30	10.45	Observations alternées de deux en deux pour diminuer l'influence des changements de température.
	10	10	59	12.30	
	10	10	43	2.45	
	10	10	26	4	
11	10	10	44	10.30	
	10	10	59	12.30	
	14	14	28	4	Série de 4 h. faite avec des précautions particulières.
12	10	10	59	1	
	10	10	27	4	
13	16	16	50	12.30	
	14	14	31	4	
14	10	10	43	1	Le 14 on a interverti les positions des miroirs; une pile est devenue oscillante sur son support par l'effet de la chaleur sur les lièges.
	10	10	42	2	
	10	10	3	3.45	
15	10	10	59	12.15	

Telles sont les expériences, faites avec la combinaison de piles décrite précédemment (A).

L'ensemble de ces résultats, est extrêmement favorable à l'existence du phénomène soupçonné; mais la valeur numérique étant faible, peut et doit être altérée par des causes d'erreurs accidentelles, dont plusieurs ont été aperçues et corrigées.

On a reconnu, que les miroirs étaient susceptibles d'influer sur la valeur numérique, d'une manière sensible, sans que l'on puisse en assigner la cause précise, ni fixer avec certitude la valeur de la correction qui doit en résulter.

Dans le but de parvenir à des résultats plus précis, on a essayé de faire des piles différentes avec des verres nouveaux, et l'on est parvenu, après de longs tâtonnements à disposer un second système (B) un peu différent du précédent, et qui devait donner un phénomène plus sensible. Mais si l'amplitude des variations de rotation était plus grande, la netteté des images était moindre, de sorte que l'on n'a pas gagné sensiblement en précision.

Beaucoup de précautions minutieuses, que je ne puis détailler, ont été prises pour éviter les causes d'erreur que l'on a pu soupçonner; ainsi les miroirs de l'ouest et de l'est ont été changés, et remplacés par les deux moitiés d'une excellente glace parallèle.

Le calcul pour la disposition (B) effectué comme on l'a vu plus haut, a donné pour l'effet probable à l'époque du solstice et à midi *de* 120′ *à* 140′.

Une troisième disposition (C) a également permis de faire plusieurs séries d'observations; le phénomène, d'après la nature de cette disposition, devait avoir une valeur moins grande que pour la précédente, mais les images étaient meilleures et permettaient des déterminations plus précises.

Pour ces deux dispositions, l'époque étant éloignée de

celle du solstice, le calcul fait pour cette dernière époque, ne peut être comparé, que par à peu près, aux observations.

Le calcul de la disposition (C) donne pour l'époque du solstice à midi 50′ *à* 60′. Le tableau suivant renferme les résultats obtenus avec les dispositions (B) et (C).

Disposition (B).

DATES.	NOMBRE DES OBSERVATIONS Vers l'est.	Vers l'ouest.	EXCÈS de rotation pour la direction ouest.	HEURE moyenne.	REMARQUES.
Septemb. 18	11	13	81′	3h.	(Excès calculé, au solstice à midi, 120′ à 140′).
20	14	18	139	2.	
24	16	16	128	1.15	Miroir de l'héliostat remplacé par un prisme à réflexion totale: observations faites avec un verre jaune.
Octobre 5	10	10	120	1.30	
6	8	4	155	2.45	Dispersion des plans des couleurs compensée par un flacon d'essence de citron.

Disposition (C).

DATES.	Vers l'est.	Vers l'ouest.	Excès.	Heure.	Remarques.
Octobre 17	15	15	55′	1h.30m	(Excès calculé, au solstice à midi, 50′ à 60′)
17	13	23	30	2.45	
22	12	11	38	2.15	Azimut de polarisation dans une position défavorable.
17	17	18	32	2.	Azimut de polarisation dans une position défavorable.
24	23	25	45	2.	Autre situation de l'azimut de polarisation.

Tel est l'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici; on les a rapportés en totalité, en ne supprimant que quelques séries évidemment fautives, par suite d'accidents constatés, ou faites avec un nombre d'observations insuffisant, par l'effet des interruptions produites par les nuages.

Les écarts des observations particulières, de part et d'autre de la moyenne, sont assez considérables; ils peuvent être attribués, à la confusion de l'image résultant du grand nombre de surfaces traversées, ainsi qu'à l'incertitude bien connue qui existe toujours dans la détermination d'un azimut de polarisation lorsque la lumière n'est pas très-intense, et aussi à des variations graduelles dans la rotation occasionnées par les changements de température de l'appareil; afin d'atténuer cette dernière cause d'incertitude, on a alterné les observations un grand nombre de fois dans chaque série.

On a du reste multiplié le plus possible les mesures, dont le nombre total s'élève à plus de 2000, afin que les moyennes fussent mieux dégagées de toutes ces causes d'incertitude.

On a rapporté les nombres obtenus avec l'indication de la date et de l'heure moyenne des observations; il eût fallu pour les rendre immédiatement comparables, les réduire à une même époque et à une même heure; le temps a manqué pour effectuer ces calculs, mais on peut apercevoir dès maintenant certaines conséquences qui ressortent naturellement de l'ensemble de ces déterminations.

1°. Les rotations du plan de polarisation, produites par des piles de glaces inclinées, sont constamment plus grandes lorsque l'appareil est dirigé vers l'ouest, que lorsqu'il est dirigé vers l'est, l'observation étant faite vers le milieu du jour.

2°. L'excès de rotation observé paraît décidément maximum, vers midi, à l'époque du solstice. Il est plus faible avant et après cette heure, et vers 4 heures il est peu sensible.

3°. Les valeurs numériques, déduites de différentes séries d'observations très-multipliées, présentent des différences notables, dont on peut soupçonner, mais non déterminer encore les causes avec certitude.

4°. Les valeurs de cet excès de rotation, calculées au moyen de raisonnements où l'on a cherché à tenir compte de l'influence du mouvement annuel de la terre, s'accordent d'une manière assez approchée, avec la plupart des nombres déduits de l'observation.

5°. On est donc conduit, par le raisonnement et par l'expérience, à admettre, comme très-probable, que l'azimut de polarisation du rayon réfracté est réellement influencé par le mouvement du milieu réfringent, et que le mouvement qui entraîne la terre dans l'espace, exerce une influence de cette nature sur les rotations produites dans la lumière polarisée par des piles de glaces inclinées.

Ces expériences doivent être continuées, au moyen d'un appareil qui sera prochainement terminé, et dont les dispositions, spécialement appropriées à ces recherches, permettront de les poursuivre avec tout le développement que réclame l'importance du sujet.

SUR LES DIFFÉRENTS ÉTATS DE L'ACIDE SILICIQUE;

PAR M. H. ROSE (1).

Les combinaisons intéressantes du silicium découvertes par Woehler, le degré inférieur d'oxydation du silicium et sa combinaison avec l'hydrogène, aussi bien que les recher-

(1) *Annales de Poggendorff*, tome CVIII, traduit par A. Delondre.

ches non moins importantes de Marignac sur l'isomorphisme du fluoride de silicium avec le fluoride d'étain, desquelles il résulte qu'on doit admettre pour le silicium un autre poids atomique que celui qui a été admis jusqu'ici, doivent attirer toujours de plus en plus notre attention sur l'acide silicique, qui est encore pour nous une énigme sous tant de rapports. Il paraît par suite convenable de considérer plus intimement les différents états de l'acide silicique, surtout parce que, de cet examen, il peut résulter des conséquences d'un intérêt très-général.

Nous devons spécialement à Gr. Schaffgotsch une série de déterminations de densités de l'acide silicique (1). De ces déterminations, aussi bien que d'autres observations, on déduit les résultats suivants :

Il y a deux états différents bien distincts de l'acide silicique. Dans l'un, l'acide silicique a pour pesanteur spécifique 2,6; dans l'autre, sa pesanteur spécifique varie de 2,2 à 2,3.

L'acide silicique qui a pour densité 2,6 ne se rencontre qu'à l'état cristallisé ou à l'état compacte plus ou moins cristallin; tandis que l'acide silicique d'une pesanteur spécifique de 2,2 n'existe qu'à l'état amorphe.

L'acide silicique cristallisé constitue le cristal de roche, le quartz, l'améthyste, le grès, ainsi que le sable qui se forme ordinairement par la désagrégation mécanique du quartz ou bien quelquefois aussi par la séparation à l'état nettement cristallin. On trouve l'acide silicique à l'état cristallin compacte dans la calcédoine, dans la chrysoprase, dans l'hornstein, dans la pierre à feu, dans quelques bois pétrifiés, mais non dans tous, et dans d'autres masses siliceuses analogues qui se distinguent légèrement les unes des autres, soit par le mode de leur formation, soit par des mélanges de matières étrangères qui ne leur sont pas essentielles et

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXVIII, page 147.

qui du reste n'y existent qu'en très-petite quantité. Les deux espèces d'acide silicique, celle qui est à l'état cristallisé et celle qui est à l'état cristallin compacte, ont le même poids spécifique : seulement le poids spécifique de l'acide silicique compacte est légèrement plus faible, bien qu'il ne descende pas au-dessous de 2,6. En outre, ce dernier contient souvent une petite quantité d'eau et d'autres principes constituants volatils qui proviennent en partie de la substance organique dont l'acide silicique qui a pénétré la substance organique, a pris la place. Mais ces parties constituantes étrangères ne s'élèvent qu'à environ 1 pour 100, ordinairement moins.

De ce que l'acide silicique cristallin compacte ne se distingue pas essentiellement de l'acide silicique nettement cristallisé, il résulte que ces deux sortes d'acide silicique ont les mêmes propriétés chimiques; elles ont en outre le même poids spécifique, ainsi que la même dureté, et polarisent toutes les deux la lumière, ce qui les distingue essentiellement de l'acide silicique amorphe. L'acide silicique cristallisé du cristal de roche est à l'acide silicique cristallin compacte de la pierre à feu, comme le spath calcaire nettement cristallisé est au calcaire compacte, tel que par exemple la pierre lithographique de Soolenhofen.

Si le quartz cristallisé diffère par quelques propriétés de l'acide silicique cristallin compacte, cela provient de ce que ce dernier est formé d'un agrégat de petits cristaux. Il se présente également quelque chose d'analogue dans d'autres substances. Ainsi le sucre candi en morceaux entiers se dissout dans l'eau, comme chacun le sait, plus lentement que le sucre en pains. De même que le sucre candi, le quartz en morceaux entiers est attaqué par les dissolvants plus difficilement que l'acide silicique compacte. Si l'on recouvre les faces d'un cristal de cristal de roche d'un enduit de cire dans lequel on a tracé des traits d'écriture de manière à mettre ainsi le verre à nu, et si l'on expose le tout à

des vapeurs d'acide fluorhydrique, le cristal de roche ne peut pas être attaqué ainsi de la même manière que cela a lieu pour le verre. Mais une lame de calcédoine que l'on a exposée de la même manière pendant le même temps à l'action de l'acide fluorhydrique est fortement attaquée. Si l'on emploie une lame qui est formée de couches alternatives de calcédoine et de quartz nettement cristallisé, ce dernier n'est pas attaqué, tandis que les traits d'écriture qui ont été tracés sur le premier peuvent être reconnus avec la plus grande netteté.

Mais si l'on réduit en poudre et si l'on porphyrise le quartz cristallisé, il se montre très-peu différent de la pierre à feu qui a été traitée de la même manière. Tous les deux résistent également à l'action des dissolutions bouillantes d'hydrate de potasse et de carbonate alcalin. Par l'action d'une ébullition prolongée, ni l'un ni l'autre ne sont entièrement insolubles dans les deux réactifs, mais les quantités qui se dissolvent sont très-faibles, tandis que l'acide silicique amorphe, soumis pendant le même temps à l'ébullition en présence de ces deux dissolvants, est absorbé en grande quantité.

Personne ne peut douter que l'acide silicique cristallin compacte tel qu'on le rencontre, par exemple, dans la pierre à feu, n'a pu être formé que par voie humide. Dans les bois pétrifiés dans lesquels on rencontre souvent des amas entiers de quartz cristallisé, on peut reconnaître encore toute la structure du bois qui n'a pas été modifiée. On réussit même quelquefois, pour des couches minces, à observer à l'aide du microscope que, dans le bois pétrifié, les cellules sont remplies de lames transversales composées de quartz cristallisé en prismes réguliers à six pans très-nets. Dans la pierre à feu, Ehrenberg a trouvé des Infusoires encore bien nets, et les masses qui remplissent les pétrifications des différents animaux sont notoirement formées de pierre à feu.

On peut déduire de la série des faits qui vont suivre que l'acide silicique nettement cristallisé d'une densité de 2,6, tel qu'il se présente dans le cristal de roche et dans le quartz, ne paraît avoir pu aussi se former que par voie humide, ou avec l'aide de l'eau.

On a réussi, mais seulement par voie humide, à produire artificiellement l'acide silicique cristallisé présentant la forme du cristal de roche. En effet, en dissolvant l'acide silicique à l'état isolé dans de l'eau qui tenait en dissolution de l'acide carbonique, ou mieux encore dans de l'eau à laquelle on avait ajouté de l'acide chlorhydrique étendu et en chauffant lentement une dissolution de ce genre jusqu'à 200 ou 300 degrés dans des vases fermés, Senarmont a obtenu de petits cristaux ayant toutes les propriétés du quartz (1). Or, lorsque des modifications se produisent dans une dissolution à une température élevée, elles se produisent ordinairement aussi à une température plus basse, mais au bout d'un temps beaucoup plus long.

Daubrée avait déjà obtenu l'acide silicique à l'état cristallin, mais non à l'état nettement cristallisé, en faisant passer dans un tube de porcelaine rouge de la vapeur de chlorure de silicium, ainsi que du gaz fluorure de silicium, mélangés avec de la vapeur d'eau (2). Mais il a obtenu ensuite des cristaux de quartz bien nets en décomposant le verre par l'eau à une pression et à une température élevées (3). Le silicate de chaux du verre forme de la wollastonite (tafelspath), les oxydes alcalins au contraire et l'acide silicique qui y était combiné se dissolvent, mais ce dernier se dépose de la dissolution sous forme de cristaux de quartz et produit des incrustations qui ressemblent à celles que l'on rencontre dans la nature. Les cristaux de quartz ainsi obtenus sont souvent d'une transparence com-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXII, page 142.
(2) *Annales des Mines*, 4e série, tome XVI, page 138.
(3) *Comptes rendus*, tome XLV, page 792.

plète, et atteignent quelquefois la longueur de 2 millimètres.

Cette circonstance que, dans beaucoup de formations, l'acide silicique cristallisé se produit et s'est produit à côté de l'acide silicique cristallin compacte, montre également qu'il a pu être produit par voie humide.

On n'a pas réussi au contraire à obtenir par fusion de l'acide silicique cristallisé, ni de l'acide silicique cristallin compacte, quoique différentes recherches aient été entreprises dans ce but.

Le motif principal qui empêche d'admettre que, avant sa solidification, le quartz était à l'état de fusion ignée, est la circonstance que, si l'on parvient à opérer à l'aide d'une température élevée la fusion du quartz, le quartz ainsi fondu forme une modification de l'acide silicique toute différente, celle qui a pour densité 2,2.

Davy, Clarke, Stromeyer, Marcet et d'autres chimistes étaient déjà parvenus antérieurement à opérer la fusion de l'acide silicique en une perle claire : mais, dans ces derniers temps, Gaudin et Ch. Sainte-Claire Deville sont arrivés à faire fondre en grosses gouttes et à étirer en fils (1) des quantités considérables de quartz cristallisé, par conséquent d'acide silicique ayant une densité de 2,6. Plus tard Deville a réussi à faire fondre des quantités d'acide silicique montant à 30 grammes (2). Mais, après la fusion, cet acide silicique est complétement amorphe, complétement transparent comme l'est le verre : il a alors une pesanteur spécifique de 2,2. On ne trouve pas dans la nature, et notamment dans le granit, de l'acide silicique cristallin ayant une densité aussi faible.

On pourrait peut-être admettre que l'acide silicique fondu pourrait passer à l'état cristallisé, tel qu'on le trouve

---

(1) *Comptes rendus*, tome XL, page 769.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 202.

dans le granit, par un refroidissement très-lent, ou par l'action prolongée d'une température élevée à laquelle cependant il ne puisse pas encore entrer en fusion ainsi que cela a lieu pour le verre auquel l'acide silicique ressemble en tant que, soumis à la fusion, il forme une masse pâteuse. Mais il ne paraît pas probable que l'acide silicique cristallisé se soit formé ainsi. Si le granit, à l'état solide tel qu'on le rencontre aujourd'hui, provenait de l'épaississement par un refroidissement excessivement lent du granit à l'état fondu, ce refroidissemeut, pour des masses de roches aussi prodigieuses, n'aurait pas pu s'opérer d'une manière assez complétement égale pour ne pas avoir été un peu plus rapide en quelques places. Mais jamais, même dans les endroits où il aurait pu s'opérer un refroidissement plus rapide, on n'a trouvé, à ma connaissance, dans le granit un acide silicique d'une densité de 2,2.

Quant à ce qui concerne les modifications que présente l'acide silicique lorsqu'on l'expose pendant longtemps à une température élevée qui ne soit pas encore suffisante pour le fondre, mais qui soit très-rapprochée de celle à laquelle il entre en fusion, j'ai sur ce sujet une série d'expériences que je vais rapporter ici.

Les différentes modificatious de l'acide silicique étaient exposées à la température très-élevée du four à porcelaine de la manufacture royale de porcelaine de Berlin (1). La température de ce fourneau dans les places les plus chaudes est, d'après les recherches de M. Elsner, d'environ 2000 degrés, et cette température élevée agissait pendant environ dix-huit heures sur les substances qui se refroidissaient ensuite très-lentement.

Les différentes espèces d'acide silicique étaient placées dans des creusets de platine pour être exposés à cette tem-

---

(1) Je doi à la grande obligeance de MM. Kolbe et Elsner d'avoir pu me servir de ce fourneau.

pérature. Afin que les creusets de platine qui servaient dans ces expériences ne pussent pas éprouver de petits changements de poids, ils étaient placés dans des creusets de platine plus grands; en outre, pour empêcher le platine des deux creusets de se souder, j'avais placé de la magnésie entre les deux aux points de contact.

Un cristal de cristal de roche complétement transparent et ne présentant aucune fissure, soumis à l'action du four à porcelaine, ne s'est pas modifié. Son poids absolu, ainsi que son poids spécifique, étaient restés les mêmes : en effet, avant l'expérience, le poids spécifiqueétait de 2,651 et, après l'expérience, il était de 2,650. Seulement la portion du cristal qui était tournée du côté des parois du creuset et pour laquelle le refroidissement avait dû s'opérer un peu plus rapidement, portait quelques fissures et elle était par suite devenue opaque. Par l'action de la température élevée qu'i avait eu à supporter, le platine du creuset avait été près de fondre et présentait un aspect un peu cristallisé. Dans les endroits où les arêtes du prisme du cristal touchaient les parois du creuset, il s'était formé des fissures; mais le cristal ne s'était pas incrusté dans la paroi du creuset.

Si cependant on exposait de nouveau à l'action de la chaleur du même four des cristaux faisant partie du même groupe et ayant le même poids spécifique, dans lesquels les sommets des angles tournés vers le dehors et les parties du prisme qui les avoisinaient étaient complétement transparents, tandis que les portions inférieures étaient pleines de petites cassures et par suite moins transparentes, les portions transparentes du cristal de roche restaient complétement inaltérées, mais les parties moins transparentes devenaient encore plus opaques et pouvaient être réduites en une poudre grossière par l'action des doigts. La plus grande partie de cette poudre était formée de parcelles assez grosses, transparentes, et de grains de cristal de roche non modifiés, tandis que, au contraire, d'autres morceaux étaient opalins

et pouvaient se laisser facilement réduire en poudre. La poudre grossière avait un poids spécifique de 2,613. Une petite portion de l'acide silicique du cristal s'était, par conséquent, transformée en une modification d'une densité plus faible.

Un cristal de cristal de roche qui n'a pas été modifié, résiste, par conséquent, mieux à l'action d'une température longtemps soutenue qu'un autre dont la forme prismatique était altérée en quelques places par des fissures. On devait, par suite, supposer que du cristal de roche très-divisé opposerait une résistance moins grande à l'action d'une chaleur intense.

En conséquence, après avoir porphyrisé en une poudre aussi fine que possible, sur une plaque d'agate, du cristal de roche complétement clair et n'ayant subi aucune modification, j'ai mis la poudre dans un creuset de platine et je l'ai exposée à la températuee élevée du four à porcelaine. Elle s'est alors agglomérée en une masse qui pouvait cependant se désagréger facilement. La densité de la poudre était, après l'action de la chaleur, de 2,394. J'ai exposé une seconde fois cette poudre à l'action du four à porcelaine. Après ce second traitement, elle était moins bien agrégée qu'après le premier. Le poids spécifique de la poudre avait baissé jusqu'à 2,329.

Par l'action de la chaleur sur du quartz formé d'acide silicique très-pur, comme celui que l'on trouve à Schreibershau en Silésie, qui, destiné à être employé à la verrerie Joséphine de ce pays, avait été calciné et jeté ensuite dans l'eau pour pouvoir être pulvérisé plus facilement, la densité originaire de ce quartz n'avait presque point été modifiée : sa pesanteur spécifique était, après l'action de la chaleur, de 2,646.

De la pierre à feu d'une couleur noire et d'une densité de 2,591, soumise à l'action de la chaleur du four à porcelaine, avait conservé sa forme, bien que, par le contact de ses arêtes avec le platine du creuset, il s'y fût cependant

produit des fissures, mais elle était devenue complétement blanche et se laissait alors réduire en une poudre fine dans un mortier avec la plus grande facilité. Le poids spécifique du morceau entier était devenu 2,218, mais, à l'état de poudre fine, il présentait une densité de 2,237.

Le résultat de ces expériences me paraît intéressant. On y voit qu'une température élevée, bien que la même, agissant sur la même matière pendant le même temps, produit des résultats différents, suivant que cette matière est formée d'un seul cristal entièrement intact, d'une poudre, ou bien d'un agrégat de petits cristaux, comme cela se présente dans la pierre à feu. Mais, en outre, une circonstance bien remarquable est que, par l'action d'une température élevée, insuffisante cependant pour opérer la fusion de l'acide silicique, l'acide silicique cristallin peut passer à la modification amorphe sans cependant présenter seulement un commencement de fusion.

La seconde modification de l'acide silicique qui a une densité de 2,2, s'obtient non-seulement en faisant fondre l'acide silicique ou en chauffant fortement l'acide silicique cristallisé, mais aussi par plusieurs autres méthodes. Elle se produit, lorsqu'on fait fondre l'acide silicique d'un poids spécifique de 2,6 avec les oxydes alcalins ou avec les autres bases fortes et lorsqu'on décompose ensuite par les acides forts les silicates ainsi obtenus. L'acide silicique se sépare sous forme de flocons gélatineux, compactes, qui ne se dissolvent pas lorsqu'on ajoute de l'eau. Cependant la totalité de l'acide silicique n'est pas précipitée, mais une portion de cet acide silicique reste dissoute; par un contact prolongé, la dissolution ainsi obtenue s'épaissit en une masse gélatineuse. Si, dans la décomposition du silicate, on avait employé une grande quantité d'eau ou bien un acide très-étendu, il ne s'opère d'abord pas de séparation d'acide silicique; mais, par un contact prolongé, le tout s'épaissit en une gelée transpa-

rente, tremblotante. Si l'on ajoute de l'eau, presque tout l'acide silicique se sépare sous forme de flocons insolubles. Il faut que la dissolution du silicate ait été étendue d'une grande quantité d'eau pour que, après la sursaturation par un acide, ce phénomène n'ait pas lieu; mais, même dans ce cas, on observe au bout d'un temps très-long, souvent seulement au bout de plusieurs semaines et de plusieurs mois, des indices d'une séparation d'acide silicique à l'état gélatineux. Cette séparation de l'acide silicique à l'état gélatineux se produit d'autant moins bien et d'autant plus lentement, qu'il y a une plus grande quantité de matières salines dans la dissolution et, par conséquent, que l'on a employé une plus grande quantité d'oxyde alcalin pour opérer la fusion du silicate. Si l'on concentre par évaporation une dissolution claire à laquelle on a ajouté un peu d'acide, cette dissolution, lorsqu'elle est arrivée à un certain degré de concentration, s'épaissit après le refroidissement en une masse gélatineuse, transparente, et, si l'on continue l'évaporation jusqu'à complète siccité, l'acide silicique qui s'est séparé cesse, comme chacun le sait, d'être à l'état gélatineux et ne passe plus de nouveau à cet état, ni par l'action de l'eau, ni par l'action des acides. Il est devenu pulvérulent et présente alors un poids spécifique de 2,2 qui, dans certaines circonstances, peut quelquefois s'élever jusqu'à 2,3.

Les silicates que l'on rencontre dans la nature se comportent, comme chacun le sait, d'une manière variable à l'égard des réactifs, et notamment à l'égard des acides forts. Ou bien ils sont décomposés par les acides, ou bien ils résistent à l'action des acides même les plus énergiques.

Mais les silicates, décomposables par les acides, se comportent aussi d'une manière variable à l'égard de ces acides.

Quelques silicates, mais seulement en très-petit nombre, lorsqu'ils sont en poudre, se dissolvent complétement dans les acides, en donnant une liqueur claire, ainsi que cela a

lieu pour beaucoup de silicates alcalins préparés artificiellement. Mais il faut employer pour cela l'acide à l'état étendu; en effet, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, ces silicates se prennent en gelée. Tous les acides exercent sur ces minéraux la même action dissolvante : ce ne sont pas seulement les acides minéraux, mais aussi l'acide oxalique, l'acide tartrique et l'acide acétique. Les dissolutions ne se prennent en gelée que lorsqu'on les a concentrées par évaporation ou lorsqu'on laisse le tout en contact pendant un temps très-long. L'acide silicique qui se sépare est alors d'une densité de 2,2.

Parmi ces minéraux, viennent se ranger la sodalithe, la cancrinite, la noséane, l'haüyne et la lazulite.

La plupart des silicates décomposables par l'eau se prennent au bout de peu de temps en une masse gélatineuse, lorsque, après les avoir réduits en poudre fine, on y ajoute un acide, et notamment de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu. Si l'on emploie un acide étendu, la plus grande partie ou même la presque totalité de l'acide silicique se sépare au bout de quelque temps sous forme de masses floconneuses insolubles. La même chose a lieu lorsqu'on ajoute de l'eau à la masse gélatineuse. Si la décomposition du silicate par l'action des acides s'opère très-facilement et si l'on emploie un fragment et non de la poudre, on peut encore reconnaître nettement la forme du fragment dans celle de la masse gélatineuse, transparente, qui s'est séparée. C'est ce qui a lieu notamment pour la wollastonite (1).

L'acide silicique que l'on obtient de cette manière a également une densité de 2,2.

Parmi ces silicates, viennent se ranger surtout ceux que l'on appelle en général *zéolithes*, dont quelques-uns cependant, en petit nombre, se comportent avec les acides d'une

---

(1) *Gilbert's Ann*, tome LXXII, page 70.

autre manière. Ce sont notamment les silicates qui contiennent de l'eau de cristallisation qui se prennent en une masse gélatineuse par l'action de l'acide ; mais cela n'arrive pas à tous, comme on l'observera plus loin, et, d'autre part, plusieurs silicates entièrement anhydres forment aussi par l'action des acides une masse gélatineuse : c'est ce qui a lieu pour la néphéline, l'éléolithe, la gadolinite et quelques autres.

Plusieurs des zéolithes qui se prennent en gelée par l'action des acides, peuvent se dissoudre complétement dans les acides très-étendus en donnant une liqueur claire, tandis qu'ils sont transformés en une masse gélatineuse par l'action des acides un peu forts, bien qu'encore étendus. A cette catégorie, appartient notamment le mésotype.

Lorsqu'on fait fondre en présence d'un carbonate alcalin de l'acide silicique ayant une densité de 2,6 ou toute autre modification de l'acide silicique, ou bien encore un silicate quelconque, soit qu'il se décompose facilement ou difficilement par l'action des acides, on obtient un silicate anhydre de cette espèce : seulement, il est encore mélangé avec une certaine quantité de carbonate alcalin.

Les silicates qui contiennent de l'eau de cristallisation et qui se décomposent facilement par l'action des acides, perdent cette propriété, lorsqu'on les calcine. Damour a montré que ces silicates perdent l'eau qu'ils contiennent lorsqu'on les expose à une température qui est entre 40 degrés et le rouge sombre, mais ils reprennent de nouveau de l'eau lorsqu'on les expose au contact de l'air contenant de l'humidité. Si cependant on les calcine plus fortement, ils ne sont plus décomposés ou ne sont décomposés qu'incomplétement par les acides, même lorsqu'on les a préalablement réduits en poudre fine ; ou bien si, par l'action prolongée des acides énergiques, on est arrivé à les décomposer, ils

laissent alors déposer l'acide silicique sous forme de poudre et non sous forme de gelée.

En outre, plusieurs des silicates qui sont anhydres et qui, décomposés par les acides, laissent déposer l'acide silicique à l'état gélatineux, ne sont plus décomposés ou ne sont décomposés que difficilement par les acides lorsqu'ils ont été préalablement calcinés : dans le cas où ils sont encore décomposés, bien que difficilement, l'acide silicique s'en sépare également à l'état de poudre et non à l'état de gelée. C'est ce qui a lieu notamment pour la gadolinite.

Quelques silicates que l'on rencontre dans la nature, à l'état de poudre fine, sont décomposés par les acides sans qu'il se forme de gelée; cependant l'acide silicique s'en sépare, mais sous la forme pulvérulente, comme cela arrive lorsqu'on décompose par les acides, après qu'elles ont été calcinées, les zéolithes qui contiennent de l'eau, ainsi que cela a été indiqué. En général, ces minéraux sont décomposés difficilement, souvent même seulement très-incomplétement et exigent une digestion prolongée avec un acide concentré. A côté de ces minéraux, viennent se ranger, comme je l'ai déjà fait remarquer, quelques zéolithes qui contiennent de l'eau de cristallisation, comme la stilbite, l'épistilbite et la desmine.

L'acide silicique qui s'est séparé de cette manière a, lorsqu'il est pur, un poids spécifique de 2,2.

Quelques minéraux qui ont souvent une composition tout à fait analogue et qui possèdent quelquefois la même forme, se distinguent essentiellement les uns des autres par la manière différente dont ils se comportent à l'égard de l'acide chlorhydrique. Ainsi la poudre d'analcime donne, par l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acide silicique gélatineux, tandis que, par l'action de l'acide chlorhydrique sur la leucite qui ne contient pas d'eau, mais qui, du reste, possède une composition tout à fait analogue à celle de

l'analcime et qui ne s'en distingue qu'en ce qu'elle contient de la soude au lieu de potasse, l'acide silicique est séparé à l'état pulvérulent (1).

Entre les silicates que l'on rencontre dans la nature et qui résistent à l'action des acides et ceux qui sont décomposés par les acides, il n'y a pas de ligne de démarcation rigoureuse à établir. En effet, beaucoup de ceux qui ont été rangés parmi les minéraux non décomposables par les acides, peuvent être décomposés en partie, souvent même en grande partie, lorsque, après les avoir réduits en poudre très-fine, on les fait digérer pendant longtemps avec des acides concentrés énergiques, et à peine existe-t-il un silicate qui, réduit en poudre fine, résiste à l'action de l'acide sulfurique concentré à une température élevée. Mais, dans la décomposition des silicates difficilement attaquables par les acides, l'acide silicique se sépare toujours à l'état de poudre fine et non à l'état gélatineux. Une démarcation un peu plus rigoureuse peut par suite être établie entre les silicates suivant que, dans leur décomposition par les

---

(1) Cela a conduit Fuchs à admettre que la leucite, qui n'a été trouvée que dans les laves volcaniques et qui n'est fusible qu'à une température assez élevée, contenait originairement de l'eau comme l'analcime dont elle partage la forme cristalline (qui cependant appartient au système régulier et peut convenir aux substances les plus différentes), que, par l'action de la température élevée des volcans en activité, elle est devenue anhydre et que, sans entrer en fusion et sans changer de forme cristalline, elle a passé alors à un état de densité dans lequel elle avait entièrement perdu la propriété de se prendre en une masse gélatineuse par l'action de l'acide chlorhydrique. On doit observer ici que le feu des volcans auquel, d'après cette hypothèse, la leucite aurait été exposée, n'atteint pas encore le degré élevé de chaleur du four de la manufacture royale de porcelaine de Berlin au moyen duquel Klaproth (*Beitraege*, t. I, p. 20) a réussi à obtenir un commencement de fusion de la leucite, l'intérieur du minéral n'étant encore que peu modifié et paraissant encore très-brillant, tandis que de l'hornblende (cela pourrait bien être de l'augite), placée à côté, était fondue en gouttes noires. Rammelsberg a réussi à opérer au moyen du chalumeau à gaz détonant la fusion de la leucite en un verre transparent (*Poggendorff's Annalen*, tome XCVIII, page 142).

acides, l'acide silicique s'en sépare à l'état gélatineux ou à l'état pulvérulent.

De la manière différente dont l'acide silicique se sépare des silicates par l'action des acides, on a conclu que l'acide silicique y était contenu à deux états isomériques différents. Cette opinion est celle de Bischoff (1). Elle s'appuie sur le fait indiqué précédemment que les zéolithes non calcinés donnent de l'acide silicique à l'état gélatineux, tandis que, lorsqu'ils ont été calcinés, ils donnent de l'acide silicique à l'état pulvérulent.

Pour obtenir une preuve plus convaincante de la justesse de cette opinion, j'ai analysé exactement l'acide silicique qui a été séparé des silicates à l'état pulvérulent et à l'état gélatineux.

Pour préparer l'acide silicique à l'état pulvérulent, j'ai employé la stilbite que j'ai réduite d'abord à l'état de poudre très-fine et que j'ai fait digérer avec de l'acide chlorhydrique très-concentré pendant huit jours, tant à la température ordinaire qu'à une température élevée qui montait souvent jusqu'à l'ébullition. L'acide silicique, après avoir été séparé et complétement lavé, était desséché à une température de 150 degrés. Sa densité était alors de 2,145. L'acide silicique ainsi desséché contenait encore de l'eau qui allait jusqu'à 4,85 pour 100, et qui en était chassée par une légère calcination. L'acide silicique qui avait ainsi subi une légère calcination, présentait le poids spécifique de 2,1897 : après qu'il avait été soumis pendant une demi-heure à une température voisine du rouge blanc, il avait atteint la densité de 2,206.

Pour obtenir l'acide silicique gélatineux, je me suis servi d'apophyllite qui, après avoir été aussi préalablement réduite en poudre, a été également décomposée par l'acide chlorhydrique très-concentré. Soumis à une légère calci-

(1) *Dessen Lehrbuch der chem. und phys. Geologie*, tome II, page 1221.

nation, l'acide silicique ainsi obtenu avait un poids spécifique de 2,218 : après qu'il avait été calciné pendant une demi-heure à une température voisine du rouge blanc, sa densité était devenue 2,22.

Nous voyons par conséquent que l'acide silicique, quelle que soit la modification sous laquelle il se sépare des silicates lorsqu'on les décompose par les acides, possède cependant la même densité et les mêmes propriétés.

Si l'on expose pendant longtemps au rouge blanc l'acide silicique ayant une densité de 2,2, son poids spécifique peut monter jusqu'à 2,3. De l'acide silicique, provenant d'analyses de silicates, qui, après une calcination prolongée au rouge, présentaient une densité de 2,251, atteignait un poids spécifique de 2,311 lorsqu'on le calcinait dans un four à porcelaine. Son aspect extérieur ne s'était pas modifié et il ne présentait aucun commencement de fusion, ni d'agrégation.

Dans un très-grand nombre de cas, l'acide silicique qui s'est séparé des silicates sous forme pulvérulente, contient encore des matières étrangères, bien que souvent il n'y en ait que de petites quantités. Si on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse ou de carbonate de soude qui ne soit pas trop étendue, il ne se dissout pas complétement même par une ébullition prolongée et même en présence d'un grand excès de carbonate alcalin. Le résidu qui ne se dissout pas est ordinairement formé d'acide silicique qui n'est généralement combiné qu'avec de petites quantités d'alumine, de chaux et d'autres bases dont la présence fait perdre à l'acide silicique la propriété de se dissoudre complétement, à l'aide de l'ébullition, dans un excès de carbonate alcalin. L'acide silicique forme avec la petite quantité de base une sorte de silicate très-acide (1).

(1) On ne devrait par suite jamais négliger, dans les analyses quantitatives, de soumettre à une analyse ultérieure un acide silicique qui a été sé-

Berzelius, qui, lors de la révision de la dernière édition de son *Traité de Chimie*, ne connaissait pas la distinction des différents états de densité de l'acide silicique, a admis deux modifications isomériques de l'acide silicique : l'une, *acide silicique b*, qui est soluble dans l'eau et dans les acides étendus, et l'autre, *acide silicique a*, qui y est insoluble. L'acide silicique *b* peut se transformer en acide silicique *a*. Plus les acides sont étendus, plus le passage de l'une des deux modifications à l'autre s'opère lentement. Lorsqu'on décompose par un acide la dissolution du silicate de potasse, la plus grande partie de l'acide silicique se sépare à l'état gélatineux ; mais si l'on étend préalablement la dissolution d'une grande quantité d'eau, elle reste complétement claire après qu'on l'a sursaturée par un acide fort : au bout d'un temps très-long, lorsque la liqueur n'a pas été trop étendue, elle se transforme, comme cela a déjà été remarqué, en une gelée tremblotante, et le phénomène se produit d'autant plus lentement (souvent seulement au bout de plusieurs semaines ou de plusieurs mois), que l'on a préalablement ajouté plus d'eau au silicate de potasse.

L'eau seule peut même quelquefois déterminer la séparation sous forme de gelée de l'acide silicique dans une dissolution. Berzelius a montré, et Fremy a plus tard confirmé le fait que le sulfure de silicium se dissout complétement dans l'eau avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré ; mais, au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la quantité d'eau employée, l'acide silicique se sépare à l'état gélatineux.

L'acide silicique surtout, lorsqu'il s'est séparé à l'état gélatineux, est, avant d'avoir été calciné, soluble en petite quantité dans l'eau.

Lorsque l'acide silicique provient d'une décomposition

---

paré des silicates par l'action des acides à l'état pulvérulent, ce qui est à peine nécessaire pour l'acide silicique qui s'est séparé à l'état gélatineux.

chimique, soit qu'on l'ait obtenu à l'état gélatineux, ou bien à l'état pulvérulent, il appartient, comme nous l'avons vu, à la même modification. L'acide silicique, tel qu'il se trouve lorsqu'il est en dissolution dans l'eau, ne peut pas être considéré comme une modification particulière : nous ne savons pas si, dans cette dissolution, il se trouve à l'état d'acide silicique amorphe ou d'acide silicique cristallisé. Cela dépend souvent de la combinaison plus ou moins intime de l'acide silicique avec les bases dans les différents silicates si l'acide silicique se sépare par l'action des acides à l'état pulvérulent ou à l'état gélatineux. Dans les silicates préparés artificiellement par fusion, l'acide silicique se sépare tantôt à l'état pulvérulent, tantôt à l'état gélatineux, suivant qu'ils ont été préparés à une température élevée ou bien à une basse température.

On obtient, en outre, l'acide silicique amorphe par la décomposition du gaz fluorure de silicium au moyen de l'eau. Cet acide silicique, après qu'il s'est séparé à l'état gélatineux, est plus soluble dans l'eau qu'un acide silicique quelconque qui a été préparé d'une autre manière. L'acide ainsi obtenu, après qu'il a été bien desséché, forme, par suite de son extrême division, une poudre si fine, qu'elle peut, après avoir été agitée, paraître couler dans un verre comme de l'eau. La propriété que possède l'acide silicique ainsi obtenu de présenter un volume excessivement considérable, rend déjà difficile la détermination exacte du poids absolu d'une certaine quantité de cet acide sous cette forme : mais il est, dans ce cas, bien plus difficile encore d'en déterminer le poids spécifique. Cependant Gr. Schaffgotsch l'a fixé à 2,2. Cet acide silicique ne polarise pas la lumière : il est amorphe comme tout autre acide silicique qui s'est séparé à l'état gélatineux. Par suite de son grand état de division, il possède au plus haut degré les propriétés chimiques de l'acide silicique amorphe. Si l'on maintient pendant un temps assez long cet acide silicique à une tem-

pérature rouge-blanc, il prend, comme l'a également trouvé Gr. Schaffgotsch, une densité de 2,301. Après qu'on l'a exposé à l'action de la chaleur du four à porcelaine, il a un poids spécifique de 2,291.

Les enveloppes solides des Infusoires sont également formées d'acide silicique amorphe. Elles ne polarisent pas la lumière et présentent, d'après Gr. Schaffgotsch, une densité de 2,2. Les enveloppes solides des Infusoires des landes de Lünebourg, soumises à l'action prolongée de l'acide chlorhydrique et de l'eau, avaient, après avoir été maintenues pendant quelque temps au rouge, un poids spécifique de 2,224; exposées au feu du four à porcelaine, elles présentaient une densité de 2,203. Tandis que, par suite, dans la nature, les métamorphoses qui se produisent par voie humide dans les substances inorganiques, ont donné et donnent encore naissance à de l'acide silicique cristallisé d'un poids spécifique de 2,6, les phénomènes de la vie organique, d'autre part transforment continuellement cet acide silicique cristallisé en acide silicique amorphe d'une densité de 2,2.

Les deux modifications de l'acide silicique d'une densité de 2,6 et d'une densité de 2,2 se distinguent essentiellement l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques, comme cela a déjà été observé depuis longtemps, tandis qu'elles s'accordent dans quelques-unes de leurs propriétés physiques. Ainsi le verre qui a été obtenu par la fusion du cristal de roche, ainsi que quelques opales naturelles, présentent une dureté analogue à celle du cristal de roche.

Si, après avoir réduit en poudre très-fine le cristal de roche et la pierre à feu, on les fait bouillir avec une dissolution étendue d'hydrate de potasse, ils ne s'y montrent pas entièrement insolubles, mais la quantité qui se dissout est très-faible par rapport à la quantité d'acide silicique d'une densité de 2,2 qui est absorbée par la même quantité de dissolution de potasse de la même concentration. Tandis

que 1 partie d'acide silicique, provenant de l'action de l'eau sur le gaz fluorure de silicium, se dissout facilement et complétement, avec l'aide de l'ébullition, dans une dissolution de potasse qui contient 2 parties d'hydrate de potasse solide, une quantité égale de la même dissolution, en réagissant sur une partie de quartz en poudre fine, ne dissout que 0,009 d'acide silicique et, en réagissant sur une partie de pierre à feu en poudre, elle ne dissout que 0,038 d'acide silicique.

Ainsi, l'acide silicique d'une densité de 2,2 est seul convenable pour la préparation des silicates alcalins par voie humide, et c'est surtout l'acide silicique des enveloppes solides des Infusoires des landes de Lünebourg que l'on obtient en grande quantité et à l'état de pureté, en les soumettant à l'action prolongée de l'acide chlorhydrique et en les lavant ensuite avec de l'eau, au moyen duquel on prépare avec beaucoup de facilité du silicate alcalin à l'aide de l'ébullition avec des dissolutions d'hydrate de potasse ou de soude, ce que l'on ne pourrait obtenir au moyen du quartz que par la fusion de ce quartz avec de l'hydrate alcalin solide.

Les dissolutions des carbonates alcalins fixes se comportent d'une manière analogue à l'égard des deux modifications de l'acide silicique. L'acide silicique cristallisé du quartz et l'acide silicique cristallin compacte de la pierre à feu ne se montrent pas complétement insolubles lorsqu'on les fait bouillir avec les dissolutions des carbonates alcalins, mais une dissolution concentrée de carbonate de soude dissout avec l'aide de l'ébullition 15 fois plus d'acide silicique, provenant du fluorure de silicium, que de quartz et de pierre à feu même réduits en poudre très-fine : en effet, la solubilité du quartz et de la pierre à feu dans une dissolution de carbonate alcalin est également faible.

Tandis que l'acide fluorhydrique concentré fumant s'échauffe très-fortement et bouillonne lorsqu'on y projette de

l'acide silicique d'une densité de 2,2, l'acide silicique d'un poids spécifique de 2,6 s'y dissout lentement et tranquillement. On observe plutôt une légère élévation de température lorsque c'est la pierre à feu que lorsque c'est le quartz qui se dissout. Cependant le quartz se dissout complétement, bien que lentement, dans l'acide fluorhydrique fumant.

Les silicates se comportent à l'égard de l'acide fluorhydrique de la même manière qu'à l'égard de l'acide chlorhydrique : cependant, en général, l'acide fluorhydrique décompose les silicates avec plus d'énergie que l'acide chlorhydrique. Les silicates qui se décomposent facilement par l'action de l'acide chlorhydrique et dont il se sépare par l'action de cet acide de l'acide silicique à l'état gélatineux, sont décomposés et dissous par l'acide fluorhydrique, avec la même énergie que l'acide silicique d'une densité de 2,2. Ceux qui opposent plus de résistance à l'action de l'acide chlorhydrique, sont décomposés par l'acide fluorhydrique, difficilement et lentement, mais plus complétement que par l'acide chlorhydrique. L'emploi de l'acide fluorhydrique présente ce grand avantage que, la dissolution du silicate étant complète, il est plus facile de s'assurer si la décomposition du silicate est complète. Les minéraux du genre des feldspaths se dissolvent même dans l'acide fluorhydrique fumant, et lorsque, par suite de l'emploi d'un acide fluorhydrique faible, il est resté un léger résidu insoluble, ce résidu est formé d'une petite quantité de minéral qui n'a pas été complétement désagrégé, mais qui a subi une transformation très-profonde. Il n'y a que les silicates qui ne sont décomposés qu'incomplétement par la fusion avec les carbonates alcalins, qui soient aussi décomposés difficilement et incomplétement par l'acide fluorhydrique : de ce nombre est, par exemple, le zircon.

Les deux modifications de l'acide silicique qui, ainsi que nous venons de le voir, se comportent d'une manière dif-

férente à l'égard de l'acide fluorhydrique, se comportent aussi d'une manière différente à l'égard du fluorure d'ammonium (1). Si l'on mélange l'acide d'une densité de 2,2 avec deux ou trois fois autant de fluorure d'ammonium et si l'on calcine le mélange dans un creuset de platine, il se volatilise complétement sans laisser de résidu. Si l'on mélange au contraire avec du fluorure d'ammonium le quartz réduit préalablement en poudre fine, la volatilisation du quartz s'opère bien plus difficilement. On est dans la nécessité de mélanger plusieurs fois la substance avec de nouvelles quantités de fluorure d'ammonium et de la calciner de nouveau jusqu'à trois et quatre fois pour en opérer la volatilisation complète (2).

---

(1) Ce sel, qui trouvera fréquemment son emploi dans l'analyse des silicates, peut être facilement préparé à l'état pur au moyen de l'acide fluorhydrique impur du commerce. Cet acide contient ordinairement beaucoup de fluorure de silicium, un peu de fer, du plomb et du fluorure de calcium. On le sursature par de l'ammoniaque à laquelle on a ajouté un peu de carbonate d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium, on laisse reposer le tout dans un vase de verre, on filtre et on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité dans une capsule de platine. Cette liqueur devient bientôt acide et on est dans la nécessité d'y ajouter de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque solide. Lorsque la dissolution commence à devenir pâteuse, on doit l'agiter avec une spatule de platine et, lorsque la masse devient solide, il faut diviser avec soin toutes les agglomérations du sel au moyen d'une spatule ou d'une cuiller d'argent ou de platine afin de dessécher le sel avec soin. Bien que l'on ait ajouté beaucoup d'ammoniaque pendant l'évaporation, le sel obtenu ainsi est toujours acide et est formé de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique. On ne doit le conserver que dans des vases de platine ou d'argent ou dans des boîtes de gutta-percha, mais on ne doit pas le conserver dans des boîtes de carton dans lesquelles il devient humide, et on ne doit pas le renfermer, même pour peu de temps, dans des vases de verre ou de porcelaine. Lorsqu'il a été préparé avec les précautions que je viens d'indiquer, il n'attire pas l'humidité de l'air à la température ordinaire (comme cela a été indiqué dans quelques traités de chimie). Mais s'il contient des agglomérations de sel qui n'aient pas été bien écrasées pendant la dessiccation, il devient facilement humide au contact de l'air.

(2) Les silicates sont décomposés par le fluorure d'ammonium bien plus complétement que par l'acide fluorhydrique. Les silicates même qui ne sont décomposés que difficilement et incomplétement, tant par l'acide fluorhydrique que par la fusion avec un carbonate alcalin, sont décomposés com-

Lorsqu'on fait fondre l'acide silicique du cristal de roche et du quartz, il perd sa densité élevée, comme cela a déjà été indiqué, et prend un poids spécifique de 2,2. Mais il perd aussi en même temps les propriétés chimiques par lesquelles est caractérisé l'acide silicique de 2,6. J'ai trouvé que l'acide silicique du cristal de roche, après qu'il a été fondu et réduit ensuite en poudre fine, se dissout avec l'aide de l'ébullition dans les dissolutions d'hydrate de potasse et de carbonate de soude, de la même manière que l'acide silicique provenant du fluorure de silicium : j'ai reconnu aussi qu'il se dissout rapidement et complétement dans l'acide fluorhydrique concentré, en déterminant une forte élévation de température, comme le fait l'acide silicique provenant du fluorure de silicium. L'acide silicique du cristal de roche a en outre complétement perdu par la fusion la propriété de polariser la lumière.

---

plétement par la fusion avec le fluorure d'ammonium. On mélange le silicate préalablement réduit en poudre fine avec six fois autant de fluorure d'ammonium dans une capsule de platine, on ajoute un peu d'eau pour transformer le tout en une bouillie, on chauffe faiblement, on élève peu à peu la température jusqu'au rouge et on maintient cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune vapeur. Ordinairement le premier traitement par le fluorure d'ammonium suffit pour décomposer complétement le silicate. On traite le résidu par l'acide sulfurique et on évapore l'excès d'acide sulfurique. Si les sulfates ainsi obtenus ne se dissolvent pas complétement dans l'eau en présence de l'acide chlorhydrique et s'il reste un léger résidu, on peut en opérer la décomposition complète par un nouveau traitement au moyen du fluorure d'ammonium. Si le silicate contient beaucoup de chaux, la quantité d'eau nécessaire pour opérer la dissolution est considérable.

Pour opérer la volatilisation du fluorure d'ammonium et du fluorure de silicium, on n'a besoin d'employer qu'une température rouge faible. On ne doit pas conseiller de chauffer trop fortement : en effet lorsque le silicate contient de l'alumine, il se forme par une forte calcination du fluorure d'aluminium qui se décomposerait difficilement par l'acide sulfurique concentré.

C'est M. Potyka qui a le premier décomposé dans mon laboratoire plusieurs silicates par le fluorure d'ammonium et qui a obtenu ainsi les résultats les plus satisfaisants.

L'acide silicique d'une densité de 2,2 se rencontre dans la nature sous la forme d'opale. L'acide silicique que l'on rencontre dans la nature présente une différence caractéristique importante, suivant qu'il est à l'état amorphe, ou à l'état cristallin compacte, cas dans lequel il paraît également amorphe au premier abord, différence qui ne provient pas de la proportion d'eau qu'il contient ordinairement lorsqu'il se trouve sous la modification amorphe.

Gr. Schaffgotsch a trouvé que l'opale, après avoir été fortement calcinée, présentait une densité qui était très-voisine de 2,2. Il a notamment analysé l'hyalite de Waltsch en Bohême, qui est d'une pureté remarquable. Elle contient d'après lui 3 pour 100 d'eau pour 95,5 pour 100 d'acide silicique, 0,8 pour 100 de sesquioxyde de fer et 0,2 pour 100 de chaux. Son poids spécifique a été trouvé de 2,16 et 2,15. Or c'est presque le même poids spécifique que celui de l'acide silicique amorphe qui a été desséché à 150 degrés et qui présente, ainsi que cela a été indiqué, une densité de 2,145 et contient 4,85 pour 100 d'eau.

Si l'on expose cette hyalite à la chaleur la plus élevée du four à porcelaine, elle augmente excessivement de volume et forme une masse spongieuse, poreuse, présentant des portions vitreuses. Cette masse, réduite en poudre, présentait un poids spécifique de 2,148. Cependant cette densité n'est pas la densité exacte : la porosité de la poudre la rend trop faible. Si l'on porphyrise cette poudre sur une plaque d'agate de manière à l'obtenir aussi fine que possible, on obtient ainsi une nouvelle poudre qui présente un poids spécifique de 2,20.

L'opale peut provenir de différentes origines. Beaucoup d'opales se rencontrent dans le basalte et dans d'autres roches de formation volcanique aux dépens desquelles elles se sont formées bien moins par fusion que par désagrégation : soumis à l'action de la chaleur, le basalte se comporte de la même manière que l'opale. Il contient des proportions va-

riables d'eau qui en sont chassées par une température de 100 degrés, mais non par une température supérieure. La présence de cette eau dans le basalte provient incontestablement pour la plus grande partie de combinaisons de l'espèce des zéolithes qui se sont produites par l'action prolongée de l'eau météorique sur la matière du basalte et qui ont pu s'agglomérer en gros cristaux dans les cavités de la masse basaltique en fusion.

La quantité d'eau que contiennent les différentes opales est très-variable. Toutefois l'acide silicique n'y est pas combiné avec l'eau en proportions simples déterminées, et c'est pour cela que nous ne pouvons pas préparer d'une manière certaine ces combinaisons artificiellement, bien qu'on ait souvent affirmé y être arrivé. Dans les réactions par voie humide, l'acide silicique est probablement le plus faible de tous les acides inorganiques : il se combine par suite en toutes proportions avec une base aussi faible que l'eau qui présente quelquefois des réactions acides presque aussi énergiques que celles de l'acide silicique (1).

Un très-grand nombre de masses de l'espèce des opales n'ont pas pris naissance dans les formations plutoniennes et proviennent d'une autre origine. On trouve souvent l'opale sous forme de masses remplissant les pétrifications comme le fait l'acide silicique compacte d'un poids spécifique de 2,6. E. E. Schmied et Schleiden ont donné la description et l'analyse de plusieurs bois siliceux (2) dont

---

(1) Les réactions acides excessivement faibles de l'acide silicique, lorsqu'on opère par voie humide, sont la cause pour laquelle il se combine avec les bases en différentes proportions pour former par voie humide des silicates, c'est ce qui explique pourquoi on éprouve souvent de très-grandes difficultés à établir pour certains silicates une formule rationnelle, ce que l'on ne peut faire quelquefois qu'avec un certain degré d'incertitude. C'est ce qui arrive surtout pour les silicates qui proviennent, comme produits ultérieurs de décomposition, de l'action de l'eau et d'autres réactifs sur des silicates originairement cristallisés.

(2) *Ueber die natur der kieselhölzer* (Sur la nature des bois pétrifiés siliceux). Iéna, 1855.

quelques-uns étaient formés de masses d'acide silicique d'une densité de 2,6, tandis que d'autres étaient formés de masses siliceuses de l'espèce des opales. Il paraît résulter de la description de Schleiden que les bois de l'espèce citée en dernier lieu auraient eu à supporter une certaine compression et une certaine torsion que l'on n'a pas observées pour les autres.

Ces opales pourraient bien provenir d'un durcissement de l'acide silicique à l'état gélatineux. L'acide silicique en dissolution se serait séparé par l'action des acides ou par toute autre raison à l'état d'acide silicique gélatineux présentant une densité de 2,2 (1). Au contraire, l'acide silicique d'une densité plus élevée qui forme la pierre à feu, la calcédoine et le quartz cristallisé, pourrait provenir d'une dissolution complète de l'acide silicique. Par la concentration lente de cette dissolution, il pourrait s'être produit du quartz cristallisé.

Par suite, l'acide silicique cristallisé peut se rencontrer aussi mélangé avec l'acide silicique amorphe. Ainsi à Kofemütz, dans les gangues de serpentine, à côté de la chrysoprase qui est formée d'acide silicique cristallin d'une densité de 2,6, on rencontre aussi l'opale. De petites quantités d'acide silicique appartenant à l'espèce des opales paraissent se trouver fréquemment à côté de l'acide silicique cristallin compacte, et cela pourrait être en partie la cause des petites différences que nous trouvons dans les propriétés physiques et chimiques de l'acide silicique cristallisé et de l'acide silicique cristallin compacte : cette opinion était déjà celle de Fuchs. Dans la pierre à feu, Ehrenberg a trouvé des enveloppes solides d'Infusoires qui, comme cela a déjà été

(1) Klaproth, dans l'analyse de l'hydrophane de Saxe de Sélitz près Hubertsburg (*Beitraege*, t. II, p. 155), indique que, en morceaux, cette hydrophane est encore molle et peut à cet état prendre les impressions des autres corps. Glocker indique aussi des cas analogues (*Bischof's Lehrbuch*, t. II, p. 1229).

indiqué, étaient formées d'acide silicique d'une densité de 2,2.

L'acide silicique d'une densité de 2,2 absorbe l'eau, aussi bien celle que l'on verse dessus que celle qui se présente sous forme d'humidité atmosphérique. On sait qu'il est difficile, dans les analyses quantitatives, de faire une pesée d'acide silicique calciné préalablement au rouge faible qui puisse présenter quelque certitude, parce que cet acide absorbe rapidement l'eau contenue dans l'air. L'eau ainsi absorbée est ensuite retenue en partie par l'acide silicique, même lorsqu'on l'expose à des températures qui sont plus élevées que le point d'ébullition de l'eau. J'ai déjà observé précédemment que l'acide silicique tel qu'on l'obtient par la décomposition des silicates au moyen des acides, retient encore à 150 degrés près de 4,85 pour 100 d'eau qui en sont chassés par l'action d'une température rouge faible.

Si l'on expose à l'air, après une faible calcination de l'acide silicique qui s'est séparé de l'apophyllite par l'action de l'acide chlorhydrique, si on la fait bouillir pendant deux jours consécutifs avec de l'eau, si on la dessèche et si on la chauffe jusqu'à 150 degrés, elle retient encore à cette température 1,6 pour 100 d'eau qu'elle perd seulement à une température rouge.

Un acide silicique qui avait été séparé de la stilbite par l'action de l'acide chlorhydrique et exposé à la température ordinaire pendant quatre semaines à une atmosphère humide, mais sur lequel on n'avait pas jeté d'eau et que l'on n'avait pas desséché, avait absorbé seulement 1,05 pour 100 d'eau qu'il retenait à 150 degrés.

Un acide silicique calciné (provenant de l'apophyllite) que l'on avait exposé pendant quelque temps à une atmosphère humide, que l'on avait fait bouillir pendant peu de temps seulement avec de l'eau et que l'on avait ensuite pesé sous l'eau, présentait un poids spécifique

de 2,155, mais il n'avait retenu à 150 degrés que 0,31 pour 100 d'eau.

Nous voyons, par conséquent, que l'acide silicique amorphe, après avoir été calciné, absorbe de l'eau et retient cette eau à une température assez élevée à l'état d'hydratation (1). L'explication de la formation de l'opale ou de l'hydrate d'acide silicique dans la nature aux dépens de l'acide silicique amorphe ne présente par suite aucune difficulté.

Ni à l'état cristallisé, ni à l'état cristallin compacte, l'acide silicique d'une densité de 2,6 n'absorbe l'eau de la même manière que cela a lieu pour l'acide silicique d'un poids spécifique de 2,2.

L'acide silicique amorphe que l'on rencontre dans la nature, ne polarise ordinairement pas la lumière. Cependant quelques hyalites polarisent la lumière, ce qui du reste ne doit pas paraître surprenant, puisque plusieurs espèces de verre, rapidement refroidies, présentent la propriété de polariser la lumière.

---

(1) Lorsqu'on détermine le poids spécifique des corps pulvérulents en faisant bouillir la poudre sous l'eau, en la pesant sous l'eau après le refroidissement, en évaporant l'eau et en déterminant le poids absolu de la poudre qui reste comme résidu après l'avoir calcinée, on peut commettre des erreurs si, par l'action de l'eau, la poudre peut se transformer en hydrate. On compare alors le volume de l'hydrate de la poudre avec le volume de l'eau qui a été deplacée, tandis qu'on a déterminé le poids absolu, non de l'hydrate, mais de la poudre anhydre. La détermination du poids spécifique de beaucoup de substances, et notamment de celui de l'acide silicique amorphe, par cette méthode, donne souvent par suite des résultats inexacts. On obtient des résultats d'autant plus exacts que, avant d'avoir opéré la pesée, on a calciné plus fortement l'acide silicique sous l'eau; en effet il attire alors l'eau d'autant moins rapidement qu'il a été plus fortement calciné. Les résultats différents obtenus dans la détermination du poids spécifique de quelques substances, bien que l'on ait opéré avec soin, ont probablement cette circonstance pour cause. Ces différences sont, dans beaucoup de cas, peu considérables : en effet, lorsque la poudre a été calcinée, elle n'absorbe l'eau qu'excessivement lentement. Une pesée de la poudre sous l'alcool ou mieux sous l'huile de pétrole, dans les cas où il peut se former des hydrates, doit donner des résultats plus exacts.

Je dois encore faire ici mention d'un acide silicique que l'on trouve quelquefois comme scories de forges, tant dans les fissures des creusets des hauts fourneaux éteints que dans celles des fers non scorifiés. Schnabel a analysé un acide silicique de ce genre (1) et il n'y a trouvé, outre l'acide silicique, que 1,24 pour 100 d'alumine et 0,46 pour 100 de chaux avec des traces de magnésie et de protoxyde de fer. Il indique pour la densité de cet acide silicique 2,59, en sorte que, d'après cette indication, les scories des hauts fourneaux devraient contenir de l'acide silicique cristallisé.

Les quantités de cet acide silicique que j'ai eu l'occasion d'analyser, n'étaient que d'un petit volume. Par la fusion avec l'hydrate de potasse, toutes m'ont donné de l'ammoniaque, mais non en quantité très-considérable. Cette ammoniaque n'était pas contenue dans l'acide silicique à l'état d'ammoniaque, à moins qu'elle ne provînt de l'absorption de celle qui est contenue dans l'air, comme cela arrive pour la rouille de fer, qui devient ammoniacale au contact de l'air. En effet, par la calcination seule, on ne pouvait pas séparer d'ammoniaque de l'acide silicique. Cet acide silicique contient une petite quantité de nitrure de silicium et s'est évidemment formé par la combustion de silicium qui contenait un peu de nitrure de silicium. C'est Schafhaütl qui a observé le premier que l'acide silicique capillaire a pu se former par la combustion du silicium (2).

Mais si l'acide silicique des hauts fourneaux s'est formé par la combustion du silicium, il n'est pas probable, d'après les expériences connues jusqu'ici, que cet acide silicique soit de l'acide silicique cristallin. En outre, il ne polarise pas la lumière et son poids spécifique a été trouvé de 1,842. Pour mes expériences, je n'avais à ma disposition qu'une quantité d'acide silicique excessivement faible, de $0^{gr},36$, en

(1) *Poggendorff's Annalen,* tome LXXXV, page 462.
(2) *Joürn. für prakt. Chemie,* tome LXXVI, page 266.

sorte que la détermination de la densité ne peut présenter aucune indication exacte. Cependant il en résulte que cet acide silicique appartient à la modification amorphe et non à la modification cristallisée.

La petite quantité d'acide silicique dont je pouvais disposer, calcinée avec de la chaux sodée, ne donnait qu'une très-petite quantité d'ammoniaque. Elle correspondait seulement à 0,28 pour 100 de l'acide silicique employé.

De ce qui a été dit, il résulte que nous devons admettre, pour l'acide silicique, deux états particuliers, savoir : 1° l'état *amorphe*, d'une densité de 2,2 à 2,3, et 2° l'état *cristallisé*, d'une densité de 2,6. Ce dernier ne se forme, comme cela a été indiqué, que par voie humide ou au moins avec l'aide de l'eau; l'acide silicique amorphe se forme, en partie également par voie humide, en partie aussi par fusion. L'acide silicique cristallisé seul existe dans le granit.

Ces faits nous conduisent involontairement aux hypothèses sur la formation du granit, cette espèce de roche si curieuse qui a joué un rôle si important dans la formation de la partie solide du globe terrestre et dont l'acide silicique cristallisé à l'état de quartz constitue une portion considérable.

D'après Werner, le granit est notoirement d'origine neptunienne. Ce savant n'a jamais nettement expliqué s'il considérait les parties constituantes du granit comme ayant été complétement dissoutes dans l'eau et comme s'étant séparées peu à peu de la dissolution aqueuse à l'état cristallin.

Mais, après la mort de Werner, les géologues ont

abandonné sa théorie sur la formation du granit et ont attribué à cette roche une origine plutonienne. Cette opinion devint bientôt générale et ne rencontra pendant longtemps presque aucune contradiction, ce qui doit paraître d'autant plus surprenant que, sous beaucoup de rapports, elle ne peut pas être bien justifiée au point de vue chimique. Aussi pendant que la plupart des géologues admettaient encore sans restriction la formation plutonienne du granit, ce sont les chimistes qui les premiers ont émis une opinion contraire. Les travaux les plus importants en faveur de l'origine neptunienne du granit sont ceux de Fuchs (1), et surtout de G. Bischoff (2). Dans ces derniers temps, Delesse et d'autres chimistes se sont déclarés pour la formation du granit par voie humide (3).

Fuchs appuie surtout ses allégations sur la présence simultanée dans le granit de minéraux d'une fusion facile à côté de minéraux d'une fusion plus difficile dont les uns peuvent être indifféremment en proportion plus forte que les autres et réciproquement, en sorte que leur formation simultanée ne peut pas être méconnue. En outre, on n'a jamais trouvé, dans le granit, ni dans les roches analogues, aucune masse vitreuse qui puisse être considérée comme un produit de l'action ignée.

Bischoff explique avec beaucoup de détail, dans le second volume de son Traité, les motifs pour lesquels il s'est trouvé porté à attribuer au granit une origine neptunienne. Il avoue que c'est surtout ce fait qu'on trouve souvent du feldspath d'une fusion plus facile moulé dans du quartz d'une fusion plus difficile, qui lui a fait abandonner d'abord l'idée de la formation plutonienne du granit.

Bischoff montre spécialement que les substances dont le

(1) *Ueber die theorie der Erde* (1838), *in den gesammten schriften*, page 199.
(2) *Dessen Lehrbuch der chemischen und physicalischem Geologie.*
(3) *Bulletin de la Société Géologique de France*, 2e série, tome XV, page 768

mélange constitue le granit, n'ont pu presque se former que par voie humide. Ses raisons sont, en général, si convaincantes, que, au point de vue chimique, on doit reconnaître l'exactitudede la plupart d'entre elles.

Les silicates cristallisés que contient le granit, peuvent été produits aussi bien par voie ignée que par voie humide.

On avait cherché pendant longtemps infructueusement à reproduire le feldspath à l'état cristallin tant par voie humide que par voie ignée en faisant fondre le feldspath pur ou en faisant fondre ensemble les substances qui le composent. Cependant, dans ces derniers temps, Daubrée a réussi à reproduire du feldspath cristallisé qui ressemble au trachyte à grains fins en faisant agir, sous pression et à une température élevée, l'eau tant sur l'obsidienne que sur l'argile, pourvu que, dans ce dernier cas, il pût s'ajouter encore de l'oxyde alcalin (1).

Mais ce qui se produit artificiellement en peu de temps, a lieu à la longue dans la nature. Les pseudomorphoses du feldspath en leucite et en laumonite qui ont été observées et analysées par Sacchi, Haidinger, Bischoff et Rammelsberg et qui sont formées indubitablement par l'action de l'eau et par d'autres influences, donnent d'un autre côté la preuve de la formation du feldspath par voie humide (2).

Cependant on a aussi obtenu, mais seulement accidentellement, par voie ignée, le feldspath en cristaux bien nets. Dans un fourneau à cuivre rouge éteint à Sangershausen, on a obtenu des cristaux dont la forme s'accorde avec celle du feldspath et dont la composition, d'après les analyses de Heyne, ne se distingue de celle du feldspath que l'on rencontre dans le granit que par une proportion de chaux un peu plus grande et par une proportion d'oxyde alcalin un peu plus faible (3).

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLV, page 792.

(2) *Bischoff's Lehrbuch*, tome II, page 2293 et 2170, et *Poggendorff's Annalen*, tome XCVIII, page 142.

(3) *Poggendorff's Annalen*, tome XXXII, page 336.

Par la fusion du feldspath pur ou par la fusion simultanée des principes qui constituent le feldspath, on ne peut pas obtenir le feldspath en cristaux. Même par un refroidissement très-lent, on obtient toujours des masses vitreuses sans aucune trace de structure cristalline. Ce n'est certainement que par une réunion de circonstances rares que l'on peut obtenir par fusion le feldspath à l'état cristallisé.

En ce qui concerne le mica, il a, comme on le sait, une composition variable. Bischoff a prouvé que la plupart des espèces de micas, et notamment celles que l'on rencontre dans le granit, ont dû être formées par voie humide (1). Plusieurs minéralogistes ont confirmé cette opinion d'une manière indubitable. Les pseudomorphoses du mica en scapolithe, en feldspath et en andalusite que Bischoff, Gustave Rose et d'autres ont observées (2), viennent à l'appui de cette opinion. Mais, d'autre part, la présence du mica dans les laves du Vésuve prouve que le mica peut aussi se former par voie ignée. Il me paraît cependant y avoir une différence essentielle entre les espèces de micas qui ont pu être produites par voie humide et celles qui peuvent être considérées comme des produits de fusion.

La plupart des espèces de micas, mais surtout celles que l'on rencontre dans le granit, contiennent un peu d'eau et de fluor : cela a lieu aussi bien pour les espèces de micas qui ne sont formées que de silicate de potasse, combiné avec du silicate d'alumine ou de sesquioxyde de fer, que pour celles qui contiennent en outre du silicate de magnésie. Mais ordinairement la proportion d'eau et de fluor est peu considérable et ne fait pas essentiellement partie de leur composition : ce sont seulement quelques espèces de micas, et notamment celles que l'on désigne sous le nom de lépidolithes dont le fluor est une partie constituante essentielle,

---

(1) *Dessen Lehrbuch*, tome II, page 1378 et suivantes.

(2) *Bischoff's Lehrbuch*, tome II, page 1400.

mais ces espèces de micas ne contiennent pas d'eau.

Les micas qui contiennent des quantités de fluor et d'eau tout à fait peu considérables et dont l'examen analytique m'a occupé pendant longtemps, ont évidemment pris ces parties constituantes qui ne leur sont pas essentielles dans les dissolutions aqueuses dans lesquelles ils se sont formés. Ces dissolutions contenaient des hydrofluosilicates, et c'est sous cette forme que le fluor existe la plupart du temps dans ces espèces de micas. Si les micas contiennent en même temps de petites quantités d'eau, l'eau s'en dégage par la distillation en même temps que le gaz fluorure de silicium, et il reste dans le récipient un peu d'acide hydrofluosilicique en même temps qu'il se produit une séparation d'acide silicique. Mais quelquefois le fluor existe dans les micas à l'état de fluorure : si ces micas contiennent alors en même temps de l'eau, elle se dégage seule par la distillation, et la quantité de fluor qui s'y trouve ne peut être déterminée que par la décomposition du minéral. C'est ce qui arrive, par exemple, pour le mica blanc d'Ochotzk en Sibérie (1). Si les micas ne contiennent qu'un peu de fluorure et ne contiennent pas d'eau, ils ne subissent aucune modification à une température élevée et conservent leur éclat métallique, tandis que les micas qui contiennent de l'eau, si en même temps il s'en dégage à une température élevée du gaz fluorure de silicium, perdent leur éclat et deviennent mats. Plus, dans la déperdition de substances que les micas subissent par la calcination, il se trouve d'eau et moins il se trouve de fluorure de silicium, moins les micas deviennent mats (2).

La présence dans la composition des micas de ces parties constituantes qui ne leur sont aucunement essentielles, est importante, puisqu'elle nous donne la preuve de la formation du mica par voie humide.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome I, page 27.

(2) *Schweigger's Journ*, tome XXIX, page 290.

Le mica qui provient d'origine volcanique, se distingue essentiellement de celui que l'on rencontre dans le granit. Il ne contient ni eau, ni fluor, et peut par suite être calciné sans perdre son éclat et sans devenir mat. J'ai fait analyser par MM. Bromeis et Chodnew (1) deux espèces de micas, l'une jaune-verdâtre et l'autre vert-noirâtre, qui avaient été trouvées dans les matières rejetées par le Vésuve : mais, quoiqu'on y ait recherché le fluor avec attention, on n'a pas pu en retrouver de trace. Ces espèces de micas appartiennent au groupe des micas magnésiens.

Mitscherlich a en outre analysé un mica qui s'est formé dans les scories des usines où l'on exploite le cuivre à Garpenberg, en Suède ; il n'a pas trouvé non plus de fluor, ni d'eau dans ce mica (2).

Quelque puissantes que soient ces considérations en faveur de la formation du granit par voie humide, c'est cependant la présence du quartz dans cette espèce de roche qui paraît jouer le rôle le plus important dans sa formation.

On a montré, dans ce qui précède, que l'acide silicique cristallisé, tel qu'il est contenu dans le quartz, ne peut être produit qu'avec l'aide de l'eau et que l'acide silicique fondu est amorphe et ne se rencontre pas dans le granit.

D'après toutes les observations, le quartz contenu dans le granit ne paraît avoir cristallisé que postérieurement au feldspath et paraît avoir rempli seulement, pour ainsi dire, les espaces que les autres substances dont le mélange constitue le granit, avaient laissés libres. On a déjà observé en beaucoup d'endroits, et on a démontré plusieurs fois que ces faits ne sont pas favorables à la théorie de la formation plutonienne du granit, puisque, de toutes les substances dont le mélange constitue le granit, c'est le quartz qui est

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LV, page 112, et tome LXI, page 381.

(2) *Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822 et 1823 ; page 31.

le moins fusible et qui, par suite, lors du refroidissement de la masse fondue, aurait dû se séparer le premier à l'état cristallin ; or, c'est évidemment, dans la plupart des cas, le feldspath qui a cristallisé le premier, et non le quartz. Ce n'est que dans quelques cas que l'on trouve le quartz cristallisé enchâssé dans le feldspath, comme cela a lieu, par exemple, dans le granit du Prudelberg, près Warmbrunn en Silésie, ainsi que dans le granit du Brocken où Gustave Rose l'a observé (1).

Pour défendre la théorie de la formation plutonienne contre les objections que l'on tire de la présence du quartz dans le granit, on admet que le quartz, après avoir été fondu, peut, dans certaines circonstances, rester liquide bien au-dessous de son point de solidification ordinaire, ou que, du moins, il peut alors se conserver mou et flexible jusqu'à un certain degré : cette hypothèse est la base de la théorie de la surfusion de Fournet.

A ce sujet, Durocher fait observer que cette théorie ne peut pas bien expliquer les faits, puisque la différence entre la fusibilité du feldspath et du quartz va à 1000 degrés, et qu'une telle différence entre le point de fusion et le point de solidification ne peut pas raisonnablement exister (2).

Par l'hypothèse de la formation du quartz par voie humide, on fait tomber toutes les objections qui, en partant de la supposition de l'origine plutonienne du granit, ne peuvent être écartées qu'avec difficulté et d'une manière forcée. Le cristal de roche renferme quelquefois, outre l'eau et les autres substances liquides volatiles, de l'hydrate de sesquioxyde de fer, du carbonate de protoxyde de fer et plusieurs autres substances dont la présence peut, pour ainsi dire, ainsi que Senarmont l'a fait observer avec raison, être considérée comme une preuve que le cristal de

(1) *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, tome I, page 359.
(2) *Comptes rendus*, tome XX, page 1275.

roche s'est formé par voie humide. Quand le cristal de roche se trouve sur gangue et non dans le granit même, le quartz y est au contraire contenu à l'état de topaze enfumée (rauchtopas) qui doit sa couleur foncée à de petites quantités de substances, probablement carbonées, volatiles ou facilement oxydables qui s'en séparent par la calcination.

Si le granit avait dû être à l'état de fusion, il est difficile d'expliquer comment, à côté d'un silicate très-basique, le mica, il a pu se séparer de l'acide silicique pur à l'état de quartz. Par voie humide, tous deux peuvent très-bien s'être formés l'un à côté de l'autre et l'un après l'autre : en effet, par voie humide, l'acide silicique présente à la température ordinaire une réaction acide très-peu énergique et, pour la force de l'affinité, il se rapproche des acides les plus faibles, et notamment de l'acide carbonique et de l'eau.

On a expliqué, dans ce cas, la séparation des différentes substances dont le mélange constitue le granit, par l'hypothèse d'un refroidissement excessivement lent. Mais, par les motifs que j'ai indiqués précédemment, le quartz, qui est, de toutes les substances qui constituent le granit, la plus difficilement fusible, serait celle qui est restée liquide le plus longtemps ; elle aurait donc formé pour ainsi dire les eaux mères qui contiennent ordinairement des portions plus ou moins grandes de toutes les parties constituantes qui se sont séparées antérieurement par cristallisation. Or le quartz contenu dans le granit est d'une pureté remarquable et ne contient aucune des substances étrangères qui sont ordinairement mélangées à l'acide silicique dans l'acide silicique cristallin compacte.

Enfin, j'ai à peine besoin d'observer que l'aspect extérieur du granit ressemble peu à celui d'une masse fondue qui est devenue cristalline par un refroidissement lent, comme cela a lieu pour le verre dévitrifié, quoique, d'un autre côté, on ne puisse contester qu'il a de la ressemblance

avec quelques laves cristallines. On n'a pas réussi jusqu'ici, même par la fusion de grandes quantités de granit, à produire une masse fondue dont il se soit séparé des substances cristallines par un refroidissement lent. On a toujours obtenu des masses analogues à l'obsidienne, et, incontestablement, l'obsidienne que l'on rencontre dans la nature pourrait bien avoir été formée par la fusion du granit (ou plutôt du trachyte).

Si l'on fait fondre un granit très-riche en quartz, une portion du quartz reste inattaquée et se trouve mélangée avec un verre de couleur vert-noirâtre qui ressemble à de l'obsidienne et qui est le résultat de la transformation par fusion du mica et du feldspath qui, pendant la fusion, se sont assimilés une certaine quantité de quartz. Plus la fusion a duré longtemps, plus il s'est dissous de quartz et plus le verre noir est riche en acide silicique jusqu'à ce qu'enfin il se transforme entièrement en obsidienne.

Pour la formation du granit, il est intéressant d'opérer l'analyse de l'acide silicique qui, dans la fusion du granit, après que la masse fondue a été soumise à un refroidissement lent, est resté insoluble dans le verre analogue à l'obsidienne qui s'est formé.

Gustave Rose a exposé, dans un creuset de platine, à l'action de la température du fourneau de la fabrique royale de porcelaine du granit de Warmbrunn en Silésie, qui est très-riche en quartz. La masse fondue était formée d'un verre noir dans lequel étaient mélangés de petits morceaux blancs d'acide silicique; seulement, à la surface, les masses noires ou noir-verdâtre du verre étaient recouvertes d'une couche brun-clair excessivement mince qui s'était formée par oxydation pendant la longue durée du refroidissement.

Les petits morceaux d'acide silicique ont été séparés avec un grand soin de la masse analogue à l'obsidienne. Ils étaient très-poreux et pouvaient être réduits en poudre avec la plus grande facilité. En morceaux, cet acide silici-

que avait un poids spécifique de 2,337, et en poudre, de 2,352, il avait, par conséquent, la même densité que nous avons reconnue précédemment au cristal de roche lorsque, après avoir été réduit en poudre, on l'expose à la même température que ce granit.

La poudre fine de l'acide silicique contenu dans le granit fondu se dissolvait dans l'acide fluorhydrique avec une grande facilité en produisant une élévation de température aussi forte que celle qui se produit dans la dissolution de l'acide silicique amorphe dans l'acide fluorhydrique. En évaporant la dissolution, il restait seulement un résidu de 1,11 pour 100 qui provenait de petites traces du verre analogue à l'obsidienne qui n'avaient pas pu être séparées de quelques-uns des petits morceaux d'acide silicique incolore et qui pouvaient être reconnues nettement à la loupe pour des points noirs excessivement petits.

Qu'il me soit permis d'ajouter encore à ces considérations quelques faits qui ne peuvent s'accorder en aucune manière avec la production du granit par fusion ignée.

Il y a quelque temps, je me suis occupé des phénomènes de lumière que présentent quelques oxydes et quelques minéraux lorsqu'on les calcine (1). Les minéraux pour lesquels se produit ce phénomène de lumière, se rencontrent tous sans exception dans un granit bien caractérisé. Comme ces minéraux présentent déjà ce phénomène de lumière à une température rouge qui n'a pas besoin d'être intense et passent alors à un état isomérique plus indifférent, ils ne peuvent pas raisonnablement avoir été produits autrement que par voie humide à une température basse : en outre, ils décrépitent excessivement fort, comme les combinaisons anhydres qui se sont séparées dans des liqueurs aqueuses.

Scheerer, qui a surtout dirigé son attention sur les minéraux qui présentent un phénomène de lumière et qui les a

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 311.

appelés corps *pyrognomiques*, a déjà soulevé la question de savoir comment il peut se faire que ces minéraux puissent se rencontrer dans une roche primitive dont la fusion ne peut, d'après son opinion, s'être opérée que sous une pression élevée (1). Comme il avait trouvé que, après le phénomène de lumière, ces minéraux prenaient une densité plus élevée, il admettait que le refroidissement de la roche avait dû être très-lent et que, par suite, les atomes des minéraux indiqués avaient pu prendre un arrangement dans lequel ils étaient reliés entre eux par une force d'affinité moins énergique. Ce qui l'avait confirmé dans cette opinion, c'est la manière dont se comportent quelques alanites parmi lesquelles celle de Jotan Fjeld présente un phénomène de lumière et augmente de densité par la calcination, tandis que l'alanite de Snarum ne présente pas de phénomène de lumière et ne change pas de poids spécifique par la calcination. Avant d'être calcinée, l'alanite de Jotan Fjeld est facilement décomposable par les acides, tandis que, après sa calcination, elle n'est plus décomposable ou n'est que difficilement décomposable par les acides; l'alanite de Snarum au contraire est, avant aussi bien qu'après la calcination, indécomposable ou difficilement décomposable par les acides. Cependant j'ai indiqué que tous les minéraux qui présentent un phénomène de lumière lorsqu'on les calcine, n'augmentent pas de densité après l'apparition de ce phénomène : en effet, quelques-uns, comme la samarskite, prennent un poids spécifique plus faible après l'apparition du phénomène de lumière.

Comme les géologues, lorsqu'ils avancent des hypothèses qui sont en contradiction avec les lois de la chimie, admettent souvent une pression pour écarter les difficultés que présente l'explication des phénomènes, j'ai fait quelques expériences pour m'assurer si, sous une certaine pression,

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LI, page 493.

la gadolinite et la samarskite sur lesquelles j'ai surtout expérimenté, étaient en état de présenter le phénomène de lumière de la même manière que sous la pression barométrique ordinaire.

Dans ce but, j'ai renfermé des morceaux de gadolinite d'Ytterby dans des tubes d'un verre peu fusible et j'ai chauffé le tout jusqu'au rouge. Dans la plupart des expériences, le verre s'est boursouflé par l'action de la chaleur, au point que la rupture s'en est opérée en un endroit avant qu'il se soit produit de phénomène de lumière; mais, dans quelques expériences, j'ai réussi complétement à produire le phénomène de lumière dans des tubes de verre fermés et portés à une température rouge sans qu'il se soit produit d'ouverture dans la paroi du tube. La température à laquelle la gadolinite d'Ytterby présente le phénomène de lumière, se trouve entre le point de fusion du zinc et celui de l'argent. Si, par conséquent, on admet que cette température se trouve entre 400 et 500 degrés, et que, pour chaque 100 degrés, l'air se dilate environ d'un tiers de son volume, il en résulte que, pour la gadolinite, le phénomène de lumière se produit sous une pression de 2 à 3 atmosphères.

Comme la samarskite présente le phénomène de lumière à une température bien plus basse que la gadolinite, on réussit toujours à l'observer dans des tubes de verre fermés. Mais comme la samarskite perd très-facilement la propriété de présenter par la calcination le phénomène de lumière, et comme elle perd cette propriété même par plusieurs traitements successifs au moyen de l'eau chaude, ce n'est par conséquent pas la pression qui pourrait l'empêcher. Il m'a même paru que, sous une certaine pression, le phénomène s'opérait plus sûrement et plus nettement.

On peut admettre que ces minéraux, notamment la gadolinite, se sont produits par fusion à l'état d'association avec le granit, mais que, par l'action prolongée de l'atmosphère, de l'eau, d'une température élevée et par d'autres

influences, ils ont changé d'état; ils se sont, pour ainsi dire, combinés avec une certaine quantité de chaleur, sont passés à un état isomérique dans lequel la chaleur latente est devenue libre par la calcination et ont pu par suite présenter un phénomène de lumière.

Une telle hypothèse n'est pas en opposition avec les idées que je me suis efforcé de faire prévaloir dans ce Mémoire. En effet, personne ne peut certainement penser que les substances qui constituent le granit, aient pu être complétement dissoutes dans l'eau et se soient séparées peu à peu de la dissolution aqueuse à l'état cristallisé. Il est possible que les parties constituantes du granit se soient formées aux dépens d'une masse qui aurait été peut-être originairement en fusion, par l'action de l'eau sur cette masse ou, d'une manière analogue, par l'action d'autres réactifs avec l'aide de la chaleur et de la pression, ainsi du reste que Daubrée en a effectivement reproduit quelques-unes. C'est l'opinion qui a été admise par plusieurs savants, et notamment par Hunt (1). Il peut ainsi, à côté des substances cristallisées dont le mélange constitue ordinairement le granit, s'être produit également, par l'action de l'eau et d'une température élevée, des combinaisons amorphes, comme la gadolinite, qui ont encore conservé la chaleur qu'elles avaient absorbée, mais qui la perdent lorsqu'on les chauffe et présentent le phénomène de lumière. Les substances cristallisées qui entrent dans la composition du granit, ont incontestablement perdu, lors de la formation des cristaux, la chaleur qu'elles avaient absorbée : en effet, dans la cristallisation, il y a précisément de la chaleur qui devient libre.

Par l'hypothèse de la formation du granit par ce procédé ou par un autre procédé analogue, aux dépens d'une masse peut-être originairement en fusion, par l'action de l'eau avec laquelle a concouru incontestablement une température

---

(1) *The American Journal* 2e *Reihe*, tome XXV, page 435.

élevée, on peut également expliquer ce fait que le granit ne contient pas de pétrification, bien qu'il n'ait pu se former que lorsqu'il existait déjà des êtres organisés.

Dans la décomposition des roches, et notamment dans la décomposition des silicates, par l'action de l'eau telle qu'elle s'opère tous les jours peu à peu sous nos yeux à la température ordinaire à la surface de la terre, l'acide carbonique en dissolution dans l'eau joue un rôle important et, dans les produits de cette décomposition, on retrouve surtout des carbonates. On peut donc se demander pourquoi, dans la formation du granit par voie humide, les oxydes alcalins ne se sont pas combinés avec l'acide carbonique et n'ont pas été entraînés par l'eau à l'état de carbonates. En effet, par voie humide et à la température ordinaire, l'acide carbonique est un acide plus énergique que l'acide silicique et, dans la dissolution d'un silicate alcalin, l'acide silicique peut être séparé par l'acide carbonique; mais on doit observer aussi que, par voie humide, l'affinité chimique est variable suivant la température et que, à une température élevée, l'acide carbonique peut être chassé de ses combinaisons avec les bases les plus énergiques, non-seulement par l'acide silicique, mais même par l'eau, qui, lorsqu'elle joue le rôle d'acide, est incontestablement à la température ordinaire l'acide le plus faible et dont les propriétés acides sont plus faibles que celles de l'acide silicique, surtout lorsqu'on peut en employer de grandes masses. Ainsi l'eau, en réagissant sur les carbonates insolubles, en chasse déjà l'acide carbonique à la température de l'ébullition de l'eau, et elle peut séparer même l'acide carbonique des carbonates alcalins et du carbonate de baryte, lorsqu'on a soin de les porter à une température rouge faible, pendant qu'ils sont soumis à l'action de la vapeur d'eau (1).

Je n'ai du reste pas l'intention de présenter une hypo-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXIII, p. 423, et t. LXXXVI, p. 105.

thèse sur la formation du granit. Mon but principal était seulement, en partant du point de vue chimique, de faire ressortir les objections que l'on peut faire à l'hypothèse de la formation du granit par voie de fusion telle qu'elle est admise actuellement par la plupart des géologues. Il est possible que ces objections puissent être écartées et que, par suite d'expériences ultérieures, rien ne s'oppose plus, même au point de vue chimique, à l'hypothèse de la formation plutonienne du granit. Si, par exemple, on réussissait à reproduire par fusion un acide silicique cristallisé d'une densité de 2,6. l'objection principale contre la formation du granit par voie ignée serait détruite ; mais, dans l'état actuel de la science, le chimiste ne peut pas considérer comme probable la formation du granit par voie ignée.

La conséquence de ces observations est que les autres espèces de roches qui contiennent du quartz et auxquelles on attribue, encore plus généralement qu'au granit, une origine plutonienne, comme par exemple les porphyres et les trachytes contenant du quartz, n'ont pas pu se former non plus par voie de fusion. Un des porphyres les plus remarquables de cette catégorie est le porphyre d'Auerberg près Stolberg dans le Harz. Dans ce porphyre, le quartz qui, dans la plupart des cas, y est contenu à l'état complétement cristallisé sous forme de pyramides doubles sexagonales, peut être facilement séparé de la masse du feldspath décomposé. Ce quartz présente une pesanteur spécifique de 2,655.

Au sujet des considérations que je viens de développer, on peut me faire le reproche de n'être parti que d'un seul point de vue, reproche que je mérite : mais je ne puis m'empêcher d'observer que les géologues, lorsqu'ils admettent la formation plutonienne du granit, se basent presque uniquement sur la considération et l'observation du mode de gisement, par conséquent uniquement sur l'aspect extérieur : ils n'envisagent donc également qu'un seul côté de

la question. Ce n'est que par une discussion critique des résultats d'une étude prolongée et sérieuse, dans laquelle toutes les faces de la question seront envisagées avec soin, que l'on peut répondre à des questions de cette espèce, questions que l'on peut considérer comme stériles, mais dont l'examen et la solution paraissent répondre à un besoin de l'esprit humain.

DES CAUSES DU FROID SUR LES HAUTES MONTAGNES;

PAR M. CH. MARTINS.

Bouguer (1) et de Saussure (2), qui tous deux ont fait des observations si consciencieuses, l'un dans les Cordillères et l'autre sur les Alpes, éprouvaient de la difficulté à se rendre compte des causes du froid dans les montagnes; ils avaient seulement entrevu les principales. Grâce aux découvertes de la physique moderne, nous sommes en état d'en reconnaître quelques autres, sans pouvoir toutefois faire la part exacte de chacune d'elles dans le phénomène du décroissement de la température avec la hauteur. Avant d'examiner les causes du froid, étudions d'abord l'action des rayons solaires et le mode d'échauffement du sol et de l'air des sommets élevés.

DE L'ÉCHAUFFEMENT DU SOL ET DE L'AIR SUR LES HAUTES MONTAGNES.

De la chaleur des rayons solaires.

On sait que l'atmosphère absorbe une partie de la chaleur que le soleil envoie à la terre. Par conséquent, le rayon

(1) *Voyages au Pérou*, page 51.
(2) *Voyages dans les Alpes*, chap. XXXV.

calorifique qui tombe sur un sommet élevé de 3000 mètres, par exemple, traversant une moindre épaisseur d'atmosphère que celui qui descend jusqu'au bord de la mer, doit être plus chaud, toutes choses égales d'ailleurs, que ce dernier rayon qui plonge jusque dans la plaine. L'expérience confirme ce que le raisonnement indique. De Saussure (1) employait un héliothermomètre de son invention. Il consiste dans une boîte en bois doublée intérieurement de plaques de liége noirci, fermée par trois lames de verre et renfermant un thermomètre. Cet instrument fut exposé au soleil au sommet du Cramont, à 2735 mètres au-dessus de la mer, de $2^h 12^m$ à $3^h 12^m$, le 16 juillet 1774. Le thermomètre, dans l'intérieur de la boîte, s'éleva à 70 degrés Réaumur; un autre thermomètre exposé au soleil en plein air marqua 5 degrés Réaumur.

Le lendemain, à Courmayeur, situé au pied de la montagne et à 1495 mètres au-dessous du sommet, à la même heure et dans les mêmes circonstances, le thermomètre dans la boîte ne monta qu'à 69 degrés Réaumur, c'est-à-dire 1 degré de moins que sur le Cramont, tandis que celui qui était à l'air libre au soleil marquait 19 degrés Réaumur, savoir 14 degrés de plus que sur la montagne. Malgré les objections que la physique moderne pourrait élever contre cette expérience, elle prouve néanmoins que la chaleur des rayons solaires est indépendante de la température de l'air, et au moins aussi forte sur la montagne que dans la plaine.

Nous avons fait, M. A. Bravais et moi, des expériences comparatives sur le grand plateau du mont Blanc, à 3930 mètres au-dessus de la mer, avec le pyrhéliomètre à lentille de M. Pouillet. M. Camille Bravais observait au même instant à Chamounix avec un autre pyrhéliomètre à lentille soigneusement comparé au premier. La différence de niveau des deux stations est de 2890 mètres. Le 18 août

---

(1) *Voyages dans les Alpes*, § 932.

1844, par un temps parfaitement serein, l'heure moyenne étant 2^h 17^m, la hauteur du soleil de $43^\circ 21'$, la chaleur due au soleil fut de $1^\circ,22$ sur le grand plateau, et de $1^\circ,09$ à Chamounix (1). Au grand plateau, la température de l'air à l'ombre, prise avec un thermomètre tourné en fronde, était de — $2^\circ,2$; le même thermomètre fixe exposé aux rayons du soleil marquait + $1^\circ,2$. Au même instant, à Chamounix, la température de l'air était de $19^\circ,0$ à l'ombre et de $20^\circ,7$ au soleil. Cette expérience prouve, comme celle de de Saussure, que l'échauffement solaire est plus fort sur la montagne, quoique la température de l'air fût de $22^\circ,2$ plus basse que dans la vallée.

L'expérience suivante faite le 31 août donne une différence encore plus grande pour la chaleur des rayons solaires; l'heure moyenne est 8^h 8^m du matin, la hauteur du soleil $28^\circ 10'$, la chaleur due au soleil $1^\circ,18$ sur le grand plateau, et à Chamounix $0^\circ,87$ seulement. Au grand plateau le thermomètre marquait à l'ombre — $4^\circ,1$; à Chamounix, M. Camille Bravais lisait au même instant $12^\circ,0$ à l'ombre et $13^\circ,6$ au soleil. En résumé, dans les deux expériences, la chaleur solaire a été plus intense de $0^\circ,13$ dans la première, et de $0^\circ,31$ dans la seconde, sur la montagne que dans la plaine. Si cette différence paraît insignifiante à quelques lecteurs, au moins admettront-ils que les rayons solaires avaient une force calorifique aussi grande dans l'air froid et raréfié du grand plateau, que dans l'air plus dense et plus chaud de Chamounix.

De l'échauffement du sol des hautes montagnes.

Les physiciens connaissent les imperfections de l'héliothermomètre de de Saussure, de l'actinomètre d'Herschel

---

(1) Les observations pyrhéliométriques ont été calculées d'après la méthode de M. Pouillet, telle que M. A. Bravais l'a développée dans les *Voyages en Scandinavie*; *Météorologie*, tome III, page 337.

et des deux pyrhéliomètres de M. Pouillet; mais la nature nous offre un moyen d'apprécier directement l'action échauffante du soleil, en plaçant des thermomètres à la surface et à une certaine profondeur dans le sol. Nous avons ainsi l'avantage de mesurer l'échauffement du corps le plus influent sur la température de la couche inférieure de l'atmosphère où vivent les êtres organisés.

Les observations de température du sol des montagnes prouvent qu'il s'échauffe relativement beaucoup plus que l'air, tandis que dans la plaine la température moyenne de l'air est presque toujours supérieure à celle du sol. Je vais essayer de le prouver par l'observation directe. En 1842, Peltier et Auguste Bravais ont fait, du 10 au 18 août, une série d'observations météorologiques bihoraires au sommet du Faulhorn, à 2680 mètres au-dessus de la mer; la température moyenne de l'air à l'ombre a été de 6°,67, celle du sol à la surface de 9°,51, et à 1 décimètre de profondeur de 10°,02. La moyenne du sol était donc supérieure à celle de l'air de 3°,1. Le *maximum moyen*, véritable expression de la chaleur, met encore mieux en évidence l'échauffement du sol; en effet, tandis que le maximum moyen des neuf jours n'est pour l'air que 8°,99, il s'élève à 13°,07 pour la couche à 1 décimètre de profondeur, et à 19°,48 pour la surface.

Les précieuses séries bihoraires de l'Observatoire de Bruxelles m'apprennent que, pendant la même période du 10 au 18 août 1842, la température moyenne de l'air a été de 21°,63, celle du sol observée à midi 20°,22 à la surface, et de 20°,13 à 1 décimètre de profondeur. Ainsi à Bruxelles l'air était en moyenne un peu plus chaud que le sol, tandis qu'il était notablement plus froid sur le Faulhorn.

On aurait tort de supposer que ces différences peuvent dépendre de la hauteur du soleil et de la longueur des jours qui n'étaient pas rigoureusement les mêmes à Bruxelles et sur le Faulhorn; car leur durée moyenne est, à cette époque,

de quatorze heures au Faulhorn et la hauteur moyenne du soleil à midi de 57° 40′. A Bruxelles, la durée du jour moyen était plus longue d'une demi-heure seulement, et la hauteur du soleil 53° 28′.

Pour contrôler les nombres précédents, je compare encore les lectures faites à *neuf heures du matin* à Bruxelles et au Faulhorn, des températures de l'air et du sol pendant les neuf jours. Je trouve les nombres suivants :

Température moyenne à 9 *heures du matin, du* 10 *au* 18 *août* 1842.

		Air.	Sol surface.	Sol à 0m,1.
Faulhorn : Altitude	2680m.	7°,18	16°,25	9°,18
Bruxelles : Altitude	50m.	21°,37	20°,10	20°,01

On le voit, tandis que les températures de l'air diffèrent aux deux stations de 14°,39, celles du sol ne diffèrent que de 3°,85 à la surface, et de 10°,83 à la profondeur d'un décimètre. Donc l'échauffement relatif du sol est infiniment plus considérable sur la montagne que dans la plaine.

On pensera peut-être que cet échauffement prodigieux du sol des montagnes n'a lieu que dans le fort de l'été, et ne se continue pas dans l'arrière-saison. Il n'en est point ainsi. Une autre série météorologique, faite par M. Bravais et moi au sommet du Faulhorn, du 21 septembre au 1er octobre 1844, nous en donne la preuve. La température moyenne de l'air a été 3°,15 ; celle de la surface du sol 5°,89, et à 0m,25 de profondeur 5°,48. Malgré l'obliquité des rayons du soleil, dont la hauteur moyenne à midi était de 42°24′, et des jours de douze heures seulement, l'échauffement relatif de la surface du sol fut encore plus intense qu'en été; car, tandis que le maximum *moyen* de l'air ne dépasse pas 6°,01, celui de la surface du sol atteint 20°,32.

A Bruxelles, la même année et pendant la même période, la hauteur moyenne du soleil étant à midi de 38°12′, et la durée du jour de 11h45m, M. Quetelet et ses aides trouvaient pour la température moyenne de l'air 11°,56 ; pour

celle du sol au sud et à la surface 11°, 27, et à 0^m,25 de profondeur 12°,53. En automne, comme en été, nous voyons qu'à Bruxelles la surface du sol s'échauffe moins que l'air, tandis qu'elle s'échauffe deux fois plus au Faulhorn. A la profondeur de 0^m, 25, le sol n'était que de 1 degré plus chaud que l'air à Bruxelles ; au Faulhorn, la différence dépassait 2 degrés (1).

Mais, dira-t-on, le sommet du Faulhorn touche à la limite des neiges éternelles; la moyenne annuelle de l'air y est inférieure à zéro. Bruxelles, au contraire, jouit d'un climat tempéré : ces deux localités ne sont donc pas parfaitement comparables. Quoique l'objection ne soit pas fondée, je choisis une localité située au bord de la mer, où la température moyenne de l'année est de + 0°,50 seulement, et où le sol, comme sur le Faulhorn, n'est dépouillé de neige que pendant trois mois de l'année : c'est Bossekop, en Laponie. Je profite d'une série météorologique faite avec le plus grand soin par MM. Lottin, Bravais, Lillihoeck et Siljestroem; elle comprend les dix derniers jours de septembre 1838, et correspond donc parfaitement à la série du Faulhorn en 1844. Le petit tableau suivant met les chiffres en regard :

Bossekop; latitude 70°0′ N., altitude 10^m.	Air.	7°,55.
	Sol, à 0^m,2 .	5°,58.
Faulhorn; latitude 46°40′ N., altitude 2680^m	Air.	3°,44.
	Sol, à 0^m,25.	5°,50.

A Bossekop, au bord de la mer, la température de l'air

---

(1) Les physiciens qui seraient tentés de croire que ces différences sont accidentelles et qu'en *moyenne* le sol n'est pas plus froid que l'air dans la plaine pourront s'assurer du contraire en consultant le mémoire de M. Dove intitulé *Ueber den Zusammenhang der Waermeveraenderungen der Atmosphaere mit der Entwickelung der Pflanzen* dans les Mémoires de l'Académie de Berlin pour 1846. En jetant un coup d'œil sur la figure, ils verront qu la courbe annuelle des températures de l'air enveloppe presque totalement celle des températures à 0^m,19 de profondeur dans le sol.

est supérieure à celle du sol encore libre de neige; au Faulhorn, c'est le contraire. Par une singulière coïncidence, les températures du sol sont sensiblement les mêmes 5°,58 et 5°,50. Mais à Bossekop cette température correspond à une température de l'air de 7°,55; sur le Faulhorn elle n'est que de 3°,44. Je n'oublie pas que le soleil était plus haut et les journées un peu plus longues au Faulhorn qu'à Bossekop (1). Néanmoins, sous le 70e degré, comme dans les latitudes moyennes, l'air s'échauffe plus que la surface du sol : toutefois, dans le Nord, la chaleur du sol à 8 mètres de profondeur est un peu supérieure à la moyenne annuelle de l'air. M. A. Bravais (2) a mis hors de doute ce point remarquable de physique du globe, déjà soupçonné par Wahlenberg et de Buch au commencement du siècle.

Je citerai enfin, comme dernier point de comparaison, les observations faites à Magdalena-Bay au Spitzberg, par 79°34′ de latitude septentrionale, par les membres de la Commission du Nord. A cette latitude, on peut dire réellement que la limite des neiges perpétuelles est au bord de la mer, car elles ne fondent au fort de l'été que sur quelques talus inclinés et tournés vers le midi; partout ailleurs elles descendent jusqu'au rivage. Les conditions sont donc parfaitement comparables à celles du Faulhorn, puisque la limite générale des neiges éternelles dans les Alpes est à 2710 mètres (3). Le sommet du Faulhorn, qui s'élève à 2683 mètres, touche à cette limite. Malgré l'analogie dans les circonstances physiques et climatologiques, au Spitzberg la température du sol à $0^m,35$ au-dessous de la surface du sol fut inférieure de 1 degré à celle de l'air, pendant les dix premiers jours d'août 1839.

A la profondeur de 1 mètre, la température du sol sur

(1) Hauteur moyenne du soleil à midi : Faulhorn, 38°12′; Bossekop, 19°6′. Durée du jour : Faulhorn, 12 heures; Bossekop, $11^h\,15^m$.

(2) *Voyages en Scandinavie ; Météorologie*, tome III, page 259.

(3) A. de Humboldt, *Asie centrale*, tome III, le tableau, page 359.

le Faulhorn se rapprochait de celle de l'air. En 1835, M. G. Bischof, professeur à Bonn, avait fait creuser un trou vertical de $1^{m},1$ de profondeur, garni intérieurement de planches et dont l'orifice était à 2670 mètres au-dessus de la mer. En 1841 j'y plaçai à demeure un thermomètre à alcool entouré de corps mauvais conducteurs. Au-dessus de l'instrument, le trou était rempli de foin et recouvert d'une planche et d'une grosse pierre. Quatre lectures échelonnées du 19 juillet au 8 août 1841, m'ont donné pour température moyenne $2^{\circ},66$; celle de l'air pendant la même période; étant de $3^{\circ},10$. Le même thermomètre descendu dans le même trou marquait, le 1er octobre 1844, après y être resté plusieurs jours, $4^{\circ},00$; la température moyenne de l'air des onze jours précédents étant de $3^{\circ},15$. On voit qu'en juillet et août la température du sol à $1^{m},1$ de profondeur était inférieure de $0^{\circ},44$ à celle de l'air; fin septembre elle lui était supérieure de $0^{\circ},85$.

Je désirais me faire une idée de l'échauffement relatif du sol à la hauteur de 3930 mètres. La roche n'étant pas à découvert, mais ensevelie sous la glace et la neige, j'avais emporté de Paris du sable siliceux de Fontainebleau, afin d'opérer sur une substance parfaitement comparable. Ce sable était contenu dans une grande boîte en carton. Je couchais un thermomètre sur la surface, de façon que sa boule fût légèrement recouverte de sable. Neuf observations faites le 30 et le 31 août 1844, entre 9 heures du matin et 4 heures du soir, m'ont donné les résultats suivants : la température *moyenne* du sable exposé au soleil a été de $12^{\circ},3$; celle de l'air à l'ombre étant — $3^{\circ},1$. Le plus grand écart entre le sable et l'air a été observé à 10 heures du matin, il s'est élevé à $23^{\circ},1$; le moindre, à 4 heures du soir, $6^{\circ},9$. Ces observations confirment celles faites sur le sommet du Faulhorn, à 1250 mètres plus bas; elles nous montrent que l'échauffement du sol par le soleil décroît infiniment plus lentement avec la hauteur

que celui de l'air qui se trouve en contact avec lui.

Cet échauffement relativement si notable de la surface du sol exerce une puissante influence sur la géographie physique des Alpes; c'est lui qui relève la limite des neiges éternelles, dont la fusion est due principalement à l'échauffement du sol. Tous les voyageurs qui ont abordé ces hautes régions savent que, dans les Alpes, les neiges fondent principalement en dessous, par l'effet de la chaleur de la terre. Souvent, quand on met le pied sur le bord d'un champ de neige, le poids du corps fait rompre une croûte superficielle qui ne repose pas sur le sol, dont la chaleur a fondu la couche de neige en contact avec lui. Quelquefois le voyageur aperçoit avec étonnement sous ces voûtes glacées, des soldanelles (*Soldanella alpina* L, et *S. Clusii* Thom.) en fleurs, et les rosettes de feuilles du vulgaire pissenlit. Il n'en est pas de même au Spitzberg, où le bord du champ de neige repose toujours sur le sol. C'est encore la fonte des neiges au contact du sol qui détermine le glissement de ces champs de neige qui forment les avalanches du printemps; enfin, c'est cet échauffement qui nous explique la variété d'espèces végétales et le nombre d'individus qui couvrent le sol à la limite même des neiges éternelles. Etant toutes herbacées, elles n'enfoncent leurs racines que dans la couche superficielle du sol, précisément celle qui, comme nous l'avons vu, s'échauffe si fortement au soleil. La couleur noire du terreau végétal favorise encore l'absorption de la chaleur : aussi, sur le cône terminal du Faulhorn, dont la hauteur est de 80 mètres et la superficie de 4 hectares et demi, ai-je observé 131 espèces phanérogames. L'île entière du Spitzberg, longue de cent lieues et large de cinquante, n'en renferme que 82. Aux Grands-Mulets, rochers de protogine schisteuse surgissant au milieu des glaciers du mont Blanc, à 3050 mètres au-dessus de la mer, et par conséquent à 340 mètres *au-dessus* de la limite des neiges perpétuelles, j'ai encore pu recueillir 19 phanéro-

games (1). Mais aussi, le 28 juillet 1846, la température de l'air à l'ombre étant à 9°,4, au soleil à 11°,4, celle du gravier schisteux dans lequel végétaient ces plantes s'élevait à 29°,0.

Dans les Alpes, les plantes sont chauffées par le sol qui les porte plus que par l'air qui les baigne, et une vive lumière favorise leurs fonctions respiratoires, principalement la décomposition de l'acide carbonique de l'air. Dès que la température s'approche de zéro pendant le jour, une couche de neige récemment tombée les préserve des froids accidentels qui, même au fort de l'été, accompagnent toujours le mauvais temps sur les hautes montagnes. Egalement sensibles au froid et à la chaleur, elles ne peuvent supporter de grands écarts de température; sans cesse humectées par les nuages ou arrosées par les eaux qui s'écoulent des neiges fondantes, elles exigent pour prospérer dans les plaines les soins les plus minutieux : l'horticulteur doit les défendre contre les rigueurs de l'hiver et les préserver des chaleurs de l'été, veiller à ce que l'air et le sol ne soient ni trop humides ni trop secs, sans néanmoins les soustraire à l'influence de la lumière qui colore leurs fleurs de teintes si belles et si variées. Au Spitzberg, au contraire, malgré le jour perpétuel de l'été, la végétation est pauvre et clair-semée, parce que les rayons obliques du soleil, absorbés en partie par la grande épaisseur d'atmosphère qu'ils traversent, n'ont le pouvoir ni d'éclairer ni d'échauffer cette terre glacée.

On trouve à de grandes élévations dans les Alpes, au Faulhorn à 2680 mètres, sur le Rothhorn à 2250 mètres, dans la vallée d'Urseren de 1600 à 2400 mètres, aux Grands-

---

(1) Ce sont : *Draba fladnisensis,* Wulfl; *Cardamine bellidifolia,* L.; *Silene acaulis,* L.; *Potentilla frigida,* Vill.; *Phyteuma hæmisphericum,* L.; *Erigeron uniflorum,* L.; *Pyrethrum alpinum,* Willd.; *Saxifraga bryoides,* L.; *S. groenlandica,* L.; *S. muscoides,* Auct.; *Androsace helvetica,* Gaud.; *A. pubescens,* DC ; *Gentiana verna,* L.; *Luzula spicata,* DC.; *Festuca Halleri,* Vill.; *Poa laxa,* Haencke; *P. cæsia,* Sm ; *Agrostis rupestris,* All.; *Carex nigra,* All.

Mulets à 3050 mètres, et même suivant Hugi (1), sur le col de la Strahleck à 3150 mètres, et sur le Finster-Aarhorn à 3900 mètres, un campagnol auquel j'ai donné le nom de Campagnol des neiges (*Arvicola nivalis*) (2). Cet animal ne tombe pas en léthargie et ne descend pas dans la plaine en hiver; il passe la mauvaise saison dans des terriers qui ne s'enfoncent pas au delà de 3 décimètres dans le sol. Comment y vivrait-il si la température du sol s'abaissait beaucoup au-dessous de zéro? Mais la terre conserve sous la neige la chaleur qu'elle a acquise pendant l'été : le 2 octobre 1844, veille de la chute des premières neiges, elle était au Faulhorn de 4°,67.

De l'échauffement de l'air des hautes montagnes.

Si le sol s'échauffe presque autant sur la montagne que dans la plaine, il n'en est pas de même de l'air. Nul physicien ne s'en étonnera. Sa raréfaction étant d'autant plus grande, qu'on s'élève davantage, il absorbe beaucoup moins la chaleur des rayons solaires directs ou réfléchis que l'air plus dense des régions inférieures ; il s'échauffe donc fort peu, quoique les rayons solaires soient relativement plus chauds à une certaine élévation dans l'atmosphère qu'au niveau de la mer. Mais il y a une autre raison que Bouguer et de Saussure avaient déjà parfaitement comprise (3). L'air s'échauffe principalement par le contact et le rayonnement du sol préalablement chauffé par le soleil. Or, dans la plaine, la couche d'air est en contact avec une surface pour ainsi dire illimitée qui lui communique sa température; sur un sommet pointu et isolé comme le Faulhorn, au contraire, la surface en contact avec l'air étant de peu

---

(1) *Das Wesen der Gletscher*, page 41; 1842.

(2) *Voyez*, pour les détails, deux notes sur l'*Arvicola nivalis*. (*Annales des sciences naturelles*, 2e série, tome XIX, page 87; 1843; et 3e série, tome VIII, page 193; 1847.)

(3) *Voyages dans les Alpes*, § 932.

d'étendue et limitée, sa puissance calorifique l'est également; aussi est-il très-probable que sur des plateaux élevés la différence entre la température du sol et celle de l'air est moindre que sur des sommets isolés. Une autre cause s'oppose au réchauffement de l'air par le sol sur un sommet isolé; c'est son renouvellement incessant. Dans les vallées, quand l'atmosphère est tranquille, la couche d'air inférieure s'échauffe au contact du sol jusqu'à ce que l'équilibre soit rompu et qu'un courant ascendant s'établisse et entraîne l'air chaud. Cependant le phénomène du mirage nous prouve que, dans les plaines, la couche inférieure, échauffée et moins dense que les supérieures, reste pour ainsi dire adhérente à la surface du sol. Il n'en est pas de même le long des flancs d'un pic isolé, où la pression des couches supérieures est moindre, et où l'air glisse le long des pentes échauffées par le soleil; c'est un phénomène dont on est témoin presque tous les matins quand on séjourne sur un point élevé. Lorsque le temps est beau, les vapeurs de la plaine s'élèvent régulièrement du fond des vallées dans la matinée, et montent peu à peu vers les sommets qu'elles enveloppent souvent de nuages dans le milieu du jour.

En résumé, pour toutes les raisons que nous avons données, l'air doit s'échauffer moins que le sol sur un sommet élevé; nous allons voir bientôt qu'il doit également se refroidir infiniment plus que l'air des plaines. Ces causes réunies nous expliqueront le phénomène du froid sur les montagnes.

DES CAUSES PHYSIQUES DU FROID SUR DES HAUTES MONTAGNES.

Du rayonnement nocturne.

En 1844, j'entrepris avec M. A. Bravais des observations sur le rayonnement nocturne, à l'aide de l'instrument de M. Pouillet désigné sous le nom d'actinomètre à duvet de

cygne (1). Nous avions choisi deux stations élevées, le sommet du Faulhorn et le grand plateau du mont Blanc. M. Camille Bravais eut la complaisance de faire des observations correspondantes à Brienz et à Chamounix. Voici les résultats qu'Auguste Bravais a déduits de ces expériences comparatives (2). L'actinomètre sur le Faulhorn était à 2680 mètres au-dessus de la mer, celui de Brienz à 570 mètres : différence de niveau 2110 mètres. Si on compare, aux deux stations, les indications du thermomètre à l'air libre avec celles du thermomètre placé sur le duvet de cygne et rayonnant vers le zénith pendant la nuit, on trouve que, sur la montagne, le thermomètre de l'actinomètre se tenait en moyenne à 6°,27 *au-dessous* de celui de l'air; dans la vallée, la différence ne s'élevait qu'à 4°,62. D'après cela, le rayonnement du duvet de cygne à Brienz est au rayonnement du duvet de cygne sur le Faulhorn dans le rapport de 1 à 1,36. Les mêmes expériences, répétées au grand plateau du mont Blanc (altitude 3930 mètres) et à Chamounix (altitude 1050 mètres), différence de niveau 2800 mètres, montrent que le thermomètre de l'actinomètre s'abaissait en moyenne de 10°,82 au-dessous de la température de l'air au grand plateau, de 5°,62 seulement à Chamounix. Le rapport du rayonnement zénithal de la vallée est à celui de la montagne comme 1 : 1,98, c'est-à-dire qu'un corps se refroidit deux fois plus par rayonnement au grand plateau qu'à Chamounix.

Ces expériences comparatives montrent : 1° que le rayonnement est infiniment plus fort sur la montagne que dans la plaine; 2° que le rapport des rayonnements croît plus rapidement que la hauteur dans les régions supérieures de l'atmosphère. En effet, pour une différence de niveau de 2110 mètres comprise entre les altitudes de 570 et

---

(1) *Traité de Physique*, 4e édition, tome II, page 607; 6e édition, tome II, page 684.

(2) *Voyages en Scandinavie de la corvette* la Recherche, tome III, page 312.

2680 mètres, le rayonnement est plus intense d'un tiers seulement ; mais pour une différence de niveau de 2880 mètres comprise entre 1050 et 3930, il est de 1,98, c'est-à-dire presque double.

Du rayonnement nocturne du sol. — Après avoir obtenu le rapport des rayonnements dans la plaine et sur la montagne à l'aide d'un corps dont le pouvoir émissif est très-grand, étudions celui du sol même de la montagne. Pour en donner une idée, je note ici comparativement la température moyenne de l'air, celle du sol à la surface et celle du duvet de cygne de l'actinomètre observées par MM. Peltier et A. Bravais au sommet du Faulhorn, pendant les nuits calmes et sereines du 12 au 18 août 1842 :

Température de l'air.........	5°,04
Température du sol à la surface.	2°,63
Température du duvet de cygne.	—3°,09

On voit que le sol se refroidit par rayonnement plus que l'air, mais moins que le duvet de cygne, dont la température était à 8°,13 au-dessous de celle de l'air et à 5°,72 au-dessous de celle du sol.

La comparaison des *minima moyens* de l'air et du sol du Faulhorn, dans les *nuits* du 10 au 18 août 1842, et du 21 septembre au 1er octobre 1844, nous montre également combien la surface du sol se refroidit plus que l'air par rayonnement. Dans la première série, le minimum moyen de l'air est 4°,60 ; celui de la surface du sol 2°,40. Dans la seconde, le minimum moyen de l'air se maintient encore au-dessus de zéro à 1°,53 ; celui de la surface du sol descend à — 0°,82. Dans les deux saisons le refroidissement nocturne de la surface du sol s'élève donc au double de celui de l'air déterminé au moyen d'un thermomètre à petite boule tourné en fronde (1). Ce refroidissement si notable du sol

(1) Une seule observation faite au grand plateau du mont Blanc, à

pendant la nuit est une preuve indirecte de son échauffement pendant le jour; il faut, en effet, que cet échauffement soit bien considérable pour compenser le rayonnement de la nuit et élever la moyenne du sol au-dessus de celle de l'air. Du reste, quand on y réfléchit, ce refroidissement du sol sur un sommet isolé tel que le Faulhorn, n'a rien qui doive nous étonner. Dans une plaine, la terre n'est en contact qu'avec la couche inférieure de l'atmosphère; un sommet au contraire plonge pour ainsi dire dans la mer aérienne, il est entouré d'une couche d'atmosphère égale à son élévation au-dessus du pays environnant, il rayonne non-seulement vers le zénith, mais encore latéralement suivant tous les azimuts, et l'air raréfié qui l'entoure favorise l'émission de la chaleur. Tout, sur une haute montagne, concourt à son refroidissement dans la nuit et pendant le jour quand le soleil ne l'éclaire pas, et rien ne le compense, sauf l'échauffement relatif plus fort que nous avons signalé.

Rayonnement de la neige des hauts sommets. — Toutes les observations que nous avons rapportées s'appliquent au sol des hautes montagnes dépouillé de neige et couvert de gazon; mais le rayonnement de la neige elle-même est encore plus considérable. En été, la neige se présente sur les hautes montagnes sous deux états : 1° l'état de *nevé,* c'est la neige qui, fondant le jour et s'imbibant d'eau, puis regelant la nuit, forme une surface durcie sur laquelle on marche sans enfoncer; mais lorsqu'il tombe de la neige sur des sommets assez élevés pour qu'elle ne fonde plus, alors elle reste à l'état pulvérulent, poussiéreux, et l'on enfonce dans cette neige jusqu'aux genoux, comme si l'on marchait dans

---

3930 mètres d'altitude, sur le rayonnement de sable de Fontainebleau, montre combien il est considérable, même lorsque le soleil est encore au-dessus de l'horizon. Le 31 août 1844, à $5^h\ 10^m$ du soir, le grand plateau étant depuis une heure dans l'ombre du dôme du Goûté, un thermomètre librement suspendu dans l'air marquait — 5°,6; celui légèrement recouvert de sable — 11°,4, et un autre à la surface de la neige — 17°. Cette expérience confirme celles du Faulhorn.

la farine. Lorsque nous fîmes notre dernière ascension du mont Blanc, le 28 août 1844, cette espèce de neige couvrait les glaciers à partir de 3470 mètres, hauteur du rocher de l'*Heureux retour*, où de Saussure (1) avait adossé sa tente lors de son ascension au mont Blanc ; cette neige datait de la nuit du 15 au 16 août, elle couvrait le grand plateau où nous séjournâmes pendant trois jours, après être redescendus de la cime. Le pouvoir émissif de cette neige poussiéreuse est plus grand que celui du duvet de cygne ; car, tandis que le thermomètre de l'actinomètre se tenait en moyenne à 10°,82 au-dessous de celui exposé à l'air libre, un thermomètre couché à la surface de cette neige et légèrement recouvert par elle, marquait 12°,30 au-dessous de celui exposé à l'air libre. A minuit, dans les quatre nuits des 28, 29, 30 et 31 août, ce thermomètre est descendu en moyenne à — 19°,20, l'air étant à — 6°,45. Les moyennes générales du jour et de la nuit nous donnent — 4°,52 pour l'air et — 9°,9 pour la température de la couche de neige à *deux décimètres* au-dessous de la surface. A cette profondeur, jamais sa température ne s'est élevée au-dessus de — 8°,2, et, chose fort singulière, à la surface elle a atteint sans fondre + 1° le 31 août à midi. Ce prodigieux pouvoir rayonnant est une cause puissante de refroidissement pour les hautes montagnes où il neige tous les mois de l'année. On n'ose calculer quelle doit être en hiver la température de cette neige lorsque celle de l'air descend à — 30 degrés par exemple. Si les rapports sont les mêmes, la neige par une nuit calme et sereine doit marquer à la surface — 43 degrés. La neige pulvérulente refroidit donc énormément les corps solides qu'elle touche, l'air qui la baigne et celui vers lequel elle rayonne.

La neige floconneuse qui tombe sur le sol et le recouvre pendant l'hiver dans les contrés boréales, n'a pas le pou-

(1) *Voyages dans les Alpes*, § 1979.

voir émissif que nous avons constaté pour la neige pulvérulente du grand plateau. Les météorologistes de la Commission du Nord (1) ont constaté qu'à Bossekop la température de la neige n'était qu'à 1°,5 au-dessous de celle de l'air. Même en tenant compte de la différence de niveau de 3930 mètres, qui triplerait presque le pouvoir émissif de la neige des plaines, ce pouvoir émissif n'en serait pas moins très-inférieur à celui de la neige pulvérulente des hautes montagnes, que les physiciens rangeront désormais parmi les corps les plus rayonnants de la nature. Ce genre de neige tombe aussi quelquefois dans les plaines par de très-grands froids, mais rarement, car il ne neige pas lorsque le froid est intense. La neige est, en général, floconneuse et passe, par le tassement et des fusions partielles, à un état qui ressemble beaucoup à celui du *nevé* des hautes Alpes.

Refroidissement du sol et de l'air des montagnes dû à l'évaporation.

La pression étant moindre sur une haute montagne que dans la plaine, l'évaporation, toutes choses égales d'ailleurs, y est plus active. De Saussure l'a prouvé expérimentalement (2) par des essais dont les résultats numériques sont attaquables, mais dont la conclusion générale ne saurait l'être. Cette évaporation plus active est encore une cause de froid pour le sol et l'air qui le touche ; elle donne lieu à un phénomène très-rare dans la plaine, fréquent dans les hautes régions, et désigné par Peltier (3) sous le nom de *fumage des montagnes*. Lorsque la terre est humide, on voit des brumes, tantôt blanches, tantôt grises, sortir, pour ainsi dire, des flancs de la montagne, et s'élever dans l'air comme si l'on avait allumé des feux sur plusieurs points.

---

(1) *Voyages en Scandinavie; Météorologie*, tome III, page 310.

(2) *Voyages dans les Alpes*, § 2059.

(3) *Météorologie électrique*, page 31.

Quelquefois ces brumes se dissipent dans l'atmosphère, d'autres fois elles continuent à monter et forment de véritables nuages. Je les ai observées avec des fractions de saturation déterminées à l'aide du psychromètre et variant de 47 à 92 pour 100. Peltier a montré que leur production s'accompagnait d'une forte tension électrique. En tout cas, ce fumage est l'indice d'une évaporation active, même dans un air humide; elle l'est infiniment plus lorsque l'air est sec; or, sur les montagnes, il acquiert un degré de sécheresse bien rare dans les plaines. En voici quelques exemples: Les 4, 5 et 6 août 1841, M. Bravais observait sur le Faulhorn et moi à Brienz, au bord du lac; la fraction de saturation sur la montagne descendit à 28, à Brienz elle ne fut jamais au-dessous de 44. Du 21 au 24 septembre 1844, le minimum d'humidité relative fut de 52 sur la montagne, 74 dans sa vallée. La différence fut encore bien plus considérable entre le grand plateau du mont Blanc et Chamounix. Au grand plateau nous eûmes un jour 13, tandis qu'à Chamounix le minimum fut de 50. En moyenne l'humidité relative, du 28 août au 1er septembre 1844, fut de 38 sur le grand plateau, à Chamounix de 82.

Il ne faudrait pas conclure de ces nombres qu'il fait habituellement plus sec sur un sommet élevé que dans la plaine: il en est presque toujours ainsi lorsqu'on monte sur une montagne par un beau jour d'été; mais quand on y séjourne, on voit qu'en moyenne l'humidité relative est au moins aussi forte dans la région des nuages. Ainsi, du 21 juillet au 7 août 1841, la fraction de saturation fut de 79 sur le Faulhorn. En prenant celle des villes de Berne, Zurich, Genève et Milan, qui exprime bien l'état hygrométrique du pays plat environnant, je trouve 77; donc une humidité relative, sinon moindre, du moins égale. En résumé, nous ne possédons pas de séries psychrométriques correspondantes assez longues pour pouvoir trancher la question: celles faites avec des hygromètres à cheveu ne sauraient servir, car ces instru-

ments ne sont pas comparables entre eux. Mais deux choses sont démontrées : l'évaporation plus active sur les sommets élevés avec le beau temps; de là des sécheresses de l'air inconnues dans la plaine, des saturations complètes de l'air comme dans la plaine, quand il pleut ou que le sommet est entouré de nuages. Pendant les derniers jours de 1844, nous avons employé l'hygromètre chimique de M. Regnault, formé de tubes en U remplis de pierre ponce imbibées d'acide sulfurique et communiquant avec un aspirateur; nous avons donc pesé la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, et nous sommes assurés que dans certains nuages humides l'air était réellement sursaturé.

Refroidissement dû à la dilatation de l'air des courants ascendants.

Il est un phénomène dont tous les météorologistes ont été frappés dans leurs ascensions sur les hautes montagnes, et que Ducarla avait déjà signalé vers la fin du siècle dernier (1). Dans la matinée des belles journées, au lever du soleil, les vallés sont couvertes de brumes tandis que le ciel est serein; bientôt ces brumes, d'abord immobiles, se mettent en mouvement et montent le long des flancs de la montagne. Tantôt elles se dissipent avant d'atteindre le sommet d'où l'observateur les contemple, tantôt elles l'atteignent, l'enveloppent à son tour, puis s'élèvent au-dessus de sa tête sous forme de nuages. Ces brumes sont entraînées par les courants d'air ascendants qui s'établissent lorsque le soleil échauffe le sol de la plaine et les flancs de la montagne. L'air au contact du sol échauffé se dilate, devient spécifiquement plus léger et monte le long des contre-forts frappés par les rayons solaires. De Saussure sur le col du Géant (2),

---

(1) Objets de recherches extraits d'un manuscrit sur les vents. (*Journal de Physique*, tome XXXII, page 72 et 89; 1788.)

(2) *Voyages dans les Alpes*, § 2063.

Kaemtz (1), Bravais, Peltier et moi sur le Faulhorn, avons souvent été témoins de ce phénomène. Auguste Bravais en a fait l'objet d'une communication (2) au Congrès scientifique de France de 1841. Le 2, le 5 et le 7 août en particulier, nous avons vu des nuages s'élever le long des flancs de presque toutes les montagnes visibles pour nous ; le matin ils montaient le long du versant oriental, et dans l'après-midi le long du contre-fort occidental. A mesure qu'il s'élève ainsi, l'air soumis à une moindre pression se dilate et absorbe la quantité de chaleur nécessaire à cette dilatation ; de là une cause de froid que les météorologistes n'ont pas encore signalée. Si elle n'existait pas, l'air chaud des plaines remontant le long des flancs des montagnes les réchaufferait sensiblement ; mais loin de là, en se dilatant lui-même, il emprunte de la chaleur à tous les corps environnants et l'annihile en la faisant passer à l'état latent ; d'où production de froid. Si la portion d'air échauffée s'élevait au milieu d'une atmosphère dont la température fût uniforme, la dilatation de la portion ascendante serait uniquement fonction de la pression. Mais il n'en est pas ainsi, les couches à travers lesquelles l'air chaud s'élève sont de plus en plus froides ; ce froid empêche l'air échauffé de se dilater comme il le ferait dans un milieu de température uniforme, de là une moindre production de froid. D'un autre côté, l'air glisse le long des flancs de la montagne qui, comme nous l'avons vu (p. 210), ont une température plus élevée que celle de l'air ambiant. Au contact de ces contre-forts, l'air ascendant s'échauffe, se dilate, et cet effet compense largement la contraction due à la décroissance de la température des couches atmosphériques. Soumettre au calcul toutes les causes complexes de refroidissement, de réchauffement, de contraction et de dilatation auxquelles est soumise une colonne d'air

(1) *Cours de Météorologie*, traduction française, page 114.
(2) *Sur les courants ascendants de l'atmosphère*, 1842.

qui s'élève de la plaine le long de la montagne, me paraît chose impossible ; dans l'état actuel de la science, les éléments mêmes des calculs n'existent pas ; mais en l'absence d'expériences dues à des physiciens, j'ai voulu me faire une idée du froid produit par la dilatation de l'air, en reproduisant autant que possible les conditions dans lesquelles se trouve une masse d'air chaud qui s'élève dans l'atmosphère.

Grâce à l'obligeance de M. le docteur Bertin, j'ai eu l'avantage d'utiliser les beaux appareils à air comprimé établis à Montpellier par M. Tabarié. Chacun d'eux se compose d'un cylindre formé de plaques de tôle boulonnées : ce cylindre a une hauteur de $2^{m},20$ sur un diamètre de $1^{m},60$, sa capacité est de 4,3 mètres cubes, il contient donc 4300 litres d'air. Une porte appuyant sur un rebord en caoutchouc se ferme par l'action même de la pression atmosphérique intérieure ; au dedans le cylindre est éclairé par quatre grandes lucarnes formées chacune de deux glaces épaisses superposées. Une machine à vapeur fait mouvoir la pompe, qui comprime l'air dans le cylindre et permet d'augmenter la pression à volonté ; le robinet d'écoulement se trouve en dehors de l'appareil, et un manomètre permet de voir à chaque instant quelle est la pression de l'air dans le cylindre. J'avais donc à ma disposition un appareil contenant un volume d'air considérable que je pouvais dilater lentement, après l'avoir comprimé de $0^{m},300$ en sus de la pression atmosphérique de 759 millimètres, moyenne de celles avec lesquelles j'ai opéré (1).

Voici comment je procédais à l'expérience : Après avoir observé le baromètre, pour estimer la pression atmosphérique initiale, je suspendais dans l'appareil, en face d'une lucarne bien éclairée, un thermomètre à très-petite boule, et, laissant la porte ouverte, j'attendais que la température de l'air intérieur fût équilibrée avec celle de l'air de la

(1) Les extrêmes ont été 754 et 764 millimètres.

grande salle au milieu de laquelle l'appareil est placé. Je prenais également la température de l'air extérieur que la machine à vapeur va puiser à l'extérieur de l'édifice. Puis je me plaçais en dehors de l'appareil, près de la lucarne derrière laquelle le thermomètre était suspendu. Je le lisais avec une loupe, de manière à estimer parfaitement les dixièmes de degré. Un aide était posté près du manomètre de l'appareil, pour m'avertir, de 50 en 50 millimètres, de l'augmentation de la pression. Je marquais la température de l'air intérieur un instant avant qu'on commençât à le comprimer. Puis la machine à vapeur se mettant en jeu, l'air se comprimait, et je notais la température de 50 en 50 millimètres entre la pression moyenne de 759 millimètres et celle de $1^{m},059$. Cette opération a duré moyennement $10^{m}\ 18^{s}$. Arrivé à la pression de 300 millimètres en sus de la pression atmosphérique, je faisais jouer la machine doucement, afin de maintenir un moment la pression à $1^{m},059$ et donner le temps au thermomètre de prendre bien la température correspondante (1) : puis je faisais ouvrir aussi peu que possible le robinet communiquant avec l'extérieur. L'air comprimé s'échappait en produisant un petit sifflement, et je marquais la température du thermomètre renfermé dans l'appareil, de 50 en 50 millimètres de pression depuis $1^{m},059$ jusqu'à 759 millimètres. Cette opération a duré en moyenne $21^{m}\ 36^{s}$. En laissant ainsi l'air se dilater

(1) Pour l'objet de ce Mémoire, je n'ai point à discuter l'accroissement de la température, résultant de la compression de l'air. Il est représenté par la courbe supérieure de la figure. Cependant elle donne lieu à quelques remarques. L'accroissement de la température, d'abord rapide, se ralentit dès que la pression a atteint 909 millimètres Trois causes de refroidissement interviennent alors d'une manière sensible : 1° le froid produit par l'air qui s'échappe inévitablement par des fissures invisibles : ces fissures existent; car, dès que la machine cesse de jouer, la colonne manométrique descend, quoique très-lentement ; 2° l'influence de l'air de la salle qui, ayant conservé la température initiale, est plus froid que l'air échauffé par la pression dans l'intérieur de l'appareil, et agit sur lui à travers les parois métalliques du cylindre ; 3° celle des parois métalliques de l'appareil. L'action de ces trois

lentement, je cherchais à imiter autant que possible la dilatation graduelle d'une certaine masse d'air s'élevant le long des pentes d'une montagne dont les flancs sont échauffés par le soleil.

Le Tableau suivant et la courbe inférieure de la figure montrent que la dilatation de l'air, dont la pression descend lentement de $1^m,059$ à $1^m,009$, produit un froid considérable qui ramène d'abord cet air à la température initiale, puis abaisse encore plus sa température : mais le froid produit n'est pas proportionnel à la diminution de la pression, il est d'autant moindre qu'on s'approche plus de 759 millimètres. La température de l'air comprimé étant inférieure à celle de l'air de la salle qui environne l'appareil à partir de 959 millimètres de pression, je me suis demandé si l'air extérieur ne réchauffait point l'air contenu dans l'appareil. J'étais d'autant plus en droit de le craindre, que les parois du cylindre sont en tôle épaisse garnie seulement d'une tapisserie de papier à l'intérieur. D'un autre côté, le volume considérable (4300 litres) de l'air me rassurait. Mais pour résoudre définitivement cette question, j'entourai, dans la dixième expérience, l'appareil de dix matelas de lit qui évidemment s'opposaient à toute influence de l'air extérieur. Le refroidissement total 6 degrés obtenu dans cette expérience, entre les pressions de $1^m,057$ et 757 millimètres, représente à peu de chose près la moyenne $6^\circ,31$ des treize expériences dont je déduis les résultats numériques

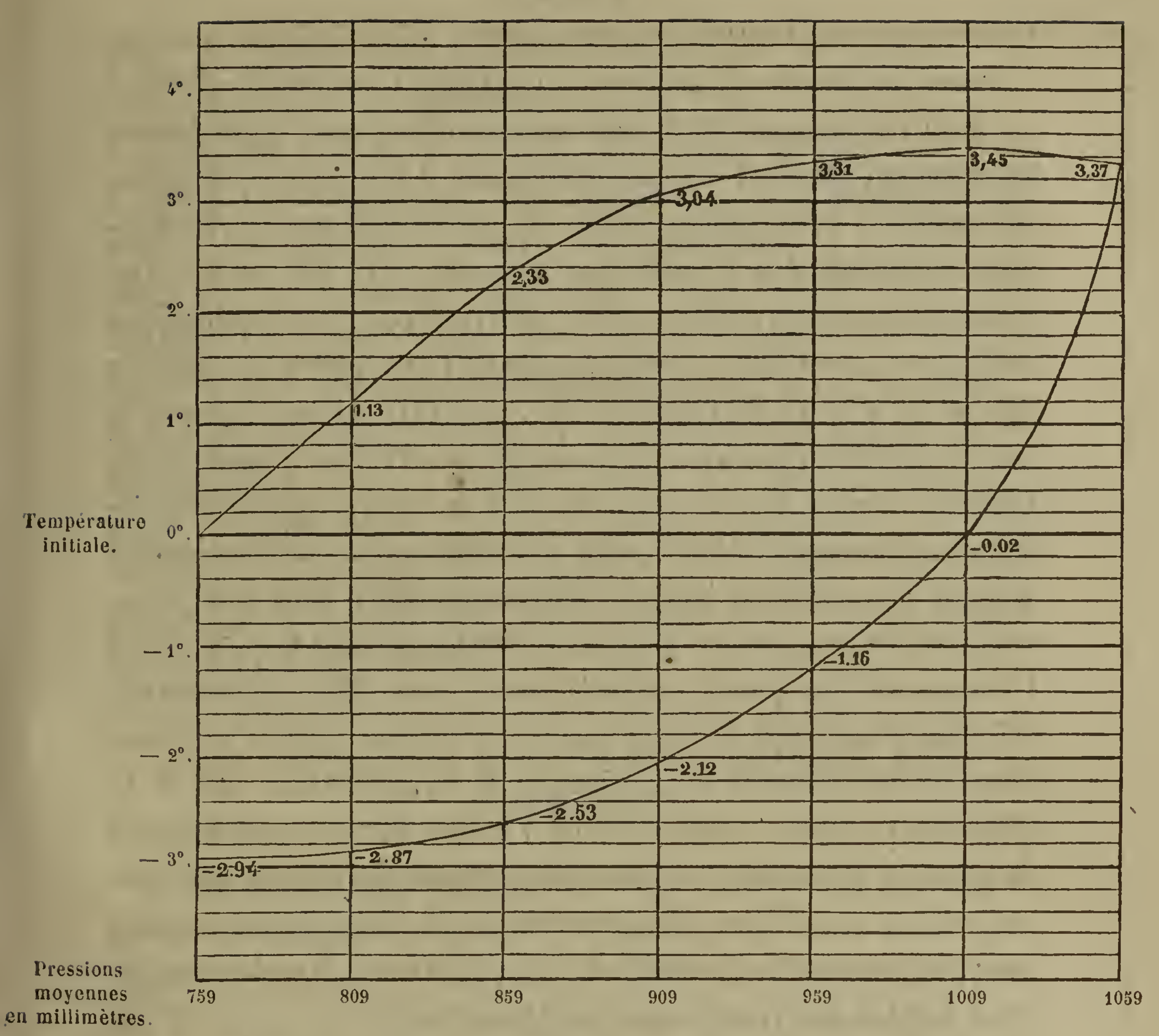
---

causes réunies devient tellement efficace, qu'elle finit par annihiler l'effet calorifique de la compression de l'air, et par amener dans la majorité des cas un abaissement de température entre $1^m,009$ et $1^m,059$ de pression atmospherique. Pour éliminer l'influence de l'air de la salle, qui était plus froid de 2 à 3 degrés, lorsque la pression atteignait 909 millimètres, j'ai entouré l'appareil de matelas de laine ; le thermomètre intérieur a néanmoins baissé de $0^\circ,2$ pendant que la pression augmentait de $1^m,007$ à $1^m,057$. Dans cette expérience, cet abaissement ne pouvait être attribué à l'influence de l'air qui entourait l'appareil, mais seulement à la conductibilité des parois métalliques elles-mêmes qui se réchauffent rapidement aux dépens de l'air comprimé.

inscrits sur les deux courbes. L'influence de l'air extérieur est donc parfaitement négligeable. Mais ce qui ne l'est pas, c'est l'influence des parois métalliques dont la température est celle de l'air qui environne l'appareil. En vertu de leur conductibilité, elles *refroidissent* l'air intérieur quand sa température croît avec la pression, et elles le *réchauffent* quand sa température décroît avec la pression. Cette influence est continue, permanente et d'autant plus marquée, que la température de l'air dilaté s'éloigne davantage de la température initiale, qui est celle des parois métalliques. (*Voyez* la courbe, p. 233.) Pour m'affranchir autant que possible de cette influence, j'ai fait deux expériences en abrégeant considérablement le temps pendant lequel l'air intérieur se dilate : pour cela, j'ai ouvert largement le robinet d'écoulement lorsque la pression était à son *maximum*; l'air s'est échappé brusquement; un léger brouillard s'est produit dans l'appareil, et le thermomètre est descendu de 6 degrés, nombre qui ne diffère que de $0^{\circ},3$ de la moyenne des treize expériences dans lesquelles l'écoulement de l'air a été aussi lent que le permettait la structure du robinet d'écoulement. Le Tableau suivant contient les températures que j'ai obtenues dans les treize expériences. Sur les courbes de la Planche je n'ai inscrit que les différences moyennes, en faisant la température initiale égale à zéro.

Tableau des élévations de la température de l'air sous des pressions croissant de 50 en 50 millimètres depuis 759 millimètres jusqu'à 1m,059 et de son refroidissement, la pression revenant successivement de 1m,059 à 759 millimètres.

DATES des expériences. 1859.	ACCROISSEMENT DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE.							DÉCROISSEMENT DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE.						TEMPÉRATURES moyennes de l'air ambiant extérieur à l'appareil
	759	809	859	909	959	1009	1059	1009	959	909	859	809	759	
	TEMPÉRATURES DE L'AIR COMPRIMÉ.							TEMPÉRATURES DE L'AIR DILATÉ.						
1er avril...	12°,4	13°,0	15°,7	15°,3	15°,4	15°,3	15°,0	13°,7	12°,8	9°,6	8°,1	7°,3	7°,1	13°,4
Id.	10,7	12,2	13,3	13,4	13,8	13,9	13,9	10,8	10,2	10,2	10,0	10,1	10,3	12,3
11 mai.	20,6	21,9	23,1	23,8	24,1	24,1	24,0	20,0	13,3	17,3	17,1	17,1	17,3	20,9
24 mai.	20,3	21,6	22,7	23,6	24,0	24,2	24,1	19,4	18,2	17,0	16,3	16,0	16,0	20,1
28 mai.....	18,1	19,6	20,6	21,1	21,3	21,6	21,8	18,5	17,1	15,9	15,2	14,9	14,8	19,3
31 mai.	18,2	19,8	21,1	22,0	22,0	22,6	22,6	18,3	16,9	16,0	15,3	14,6	14,3	19,0
13 juin.	18,7	19,2	20,8	21,7	22,2	22,6	22,6	19,1	18,1	17,3	16,9	16,6	16,2	19,5
Id......	18,8	20,0	21,1	22,2	22,6	22,7	22,7	20,3	18,4	17,2	16,4	16,0	15,7	20,4
17 juin.....	23,3	24,6	25,6	26,1	26,2	26 2	26,2	22,7	21,6	20,9	20,6	20,3	20,4	24,2
19 juin.....	22,0	23,0	24,3	25,2	25,7	25,9	25,7	21,3	20 4	20,1	20,0	19,8	19,7	22,2
27 juin	24,1	25,3	26,7	27,1	27,2	27,1	26,9	23,6	22,9	22,7	22,7	21,6	21,7	24,1
Id.	23,9	24,0	25,3	26,7	27,2	27,3	27,3	24,0	23,0	22,3	22,1	21,9	21,8	24,5
6 juillet...	29,6	30,5	31,4	32,0	32,0	31,9	31,6	28,6	27,7	27,2	27,1	27,2	27,1	30,0
Moyennes...	20,05	21,18	22,38	23,09	23,36	23,50	23,42	20,03	18,89	17,93	17,52	17,18	17,11	20,76



La courbe supérieure représente l'accroissement moyen de la température avec la pression; l'inférieure son décroissement lorsque la pression diminue.

Quoique ces observations aient été faites avec tout le soin imaginable, je n'ai point la prétention de les assimiler aux expériences rigoureuses à l'aide desquelles les physiciens déterminent la chaleur spécifique des gaz; mais, agissant sur un volume d'air considérable, qui se dilatait lentement à mesure que la pression diminuait, j'ai reproduit autant que possible ce qui se passe dans la nature, et je crois pouvoir en conclure que l'air chaud des plaines se dilatant en s'élevant sur les montagnes, est une des causes de refroidissement des couches supérieures de l'atmosphère; ainsi une certaine masse d'air dont la pression diminue de 300 milli-

mètres ou, en d'autres termes, qui s'élève à 4000 mètres environ au-dessus de la mer, se refroidit *au moins* de 6°,3 ou de 1 degré pour 635 mètres : en effet, mes expériences ne peuvent donner qu'un *minimum*. Quoique le thermomètre fût à très-petite boule et par conséquent très-sensible; quoiqu'il s'écoulât en moyenne $3^m\,36^s$ pour une diminution de pression de 50 millimètres, ses indications étaient en retard des abaissements de la température de l'air dilaté, et à la fin de l'expérience, son minimum, lorsque la pression était retombée à 759 millimètres, se trouvait supérieur à celui de l'air qui avait eu le temps de se réchauffer sensiblement; donc, pour une différence de 300 millimètres de pression, le refroidissement doit être plus considérable. Cette cause d'erreur vient s'ajouter à celle due à l'influence des parois métalliques; car elle agit comme elle en *abaissant* le maximum de chaleur dû à la pression, et en *élevant* le minimum de température dû à la dilatation; mais, comme nous l'avons dit, la température de plus en plus basse des couches atmosphériques que traverse l'air ascendant, diminue cette dilatation en refroidissant par contact la masse d'air chaud, et peut-être le nombre 6°,3 n'est-il pas très-éloigné de la vérité.

Mes amis MM. Favre et Silbermann ont fait des expériences analogues aux miennes : leurs résultats sont consignés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 478 et dans le *Traité de Physique* de M. Daguin, tome II, page 61. Ils employaient un corps de pompe à l'intérieur duquel se trouvait un thermomètre de Breguet, et comprimaient ou dilataient brusquement l'air dans le corps de pompe. Leurs expériences se compliquent, comme les miennes, de l'influence des parois métalliques de l'appareil; cependant nos résultats sont très-concordants : sous une pression comprise entre une atmosphère et une atmosphère et demie, ils trouvent que l'air se refroidit de 2 degrés pour une diminution de pression de 100 millimè-

tres; je trouve pour la même diminution de pression un abaissement de température de 2°,1.

D'un autre côté, M. Wolf, professeur de physique à la Faculté des Sciences de Montpellier, a bien voulu, à ma prière, calculer quel serait théoriquement le refroidissement de l'air pour une diminution de pression de 100 millimètres : il trouve un abaissement de température de 3°,7, nombre plus fort que ceux obtenus par MM. Favre, Silbermann et moi. En résumé, le décroissement moyen de la température avec la hauteur étant de 1 degré centigrade pour 180 mètres, la fraction due à la dilatation de l'air serait de 0°,32, d'après les expériences de MM. Favre, Silbermann et les miennes; elle s'élèverait à 0°,59, d'après les calculs de M. Wolf (1).

CAUSES PHYSIOLOGIQUES DE FROID SPÉCIALES AUX HAUTES MONTAGNES.

La sensation de froid éprouvée par l'homme dépend de causes physiques et physiologiques; les unes sont communes aux plaines et aux montagnes ; je n'en parlerai pas. M. Gavarret a traité ce sujet (2) et je l'ai développé moi-même ailleurs (3). Je désire seulement attirer ici l'attention des savants sur quelques causes physiologiques de refroidissement pour l'homme et les animaux qui n'agissent que sur les hautes montagnes.

L'homme placé sur un sommet élevé est soumis à toutes les causes de froid thermométrique que nous avons

---

(1) La différence de niveau correspondante à une diminution de pression de 100 mètres se rapporte au 45e degré de latitude et a été prise dans la Table hypsométrique de M. Delcros (*Annuaire météorologique de la France*, tome I, page 53 ; 1849).

(2) *De la chaleur produite par les êtres vivants*, page 100.

(3) Du froid thermométrique et de ses relations avec le froid physiologique. (*Mémoires de l'Académie de Montpellier*, tome IV, page 257 ; 1859.)

signalées : 1° le faible échauffement de l'air raréfié, soit directement par le soleil, ou indirectement par le sol ; 2° le rayonnement nocturne ou diurne si intense, qu'il abaisse fortement la température de l'un et de l'autre ; 3° la dilatation de l'air qui s'élève de la plaine le long des flancs de la montagne ; 4° l'évaporation active du sol. A ces causes de froid thermométrique vient s'ajouter la plus forte de toutes celles qui déterminent la sensation physiologique du froid, l'agitation de l'air.

Si l'air est rarement immobile dans la plaine, on peut dire qu'il ne l'est presque jamais sur les sommets isolés des montagnes. Pendant les jours les plus calmes de la plaine, il règne un vent fort sur les sommets. Ainsi, à Chamounix, par les belles journées d'été, lorsque pas une feuille ne remue dans la vallée, on voit la neige emportée par le vent de nord-est au sommet du mont Blanc ; on dit alors qu'il *fume sa pipe*, et c'est un signe de beau temps.

Qu'on me permette de rappeler à ce sujet un souvenir auquel se rattache celui de deux amis, MM. Bravais et Lepileur. Le 29 août 1844, nous montions du grand plateau vers le sommet du mont Blanc (1), dans un couloir de neige où nous étions abrités complétement du vent du nord-ouest, qui soufflait par rafales. Nous n'éprouvions aucune sensation de froid, mais seulement l'essoufflement et la lassitude dus à la raréfaction de l'air, car nous étions dans une région comprise entre 4000 et 4800 mètres. Arrivés au-dessus des *Rochers rouges,* à environ 4600 mètres, nous fûmes brusquement exposés à une rafale de nord-ouest. La caravane éprouva une sensation de froid tellement vive et subite, qu'il nous semblait que le vent avait emporté tous nos vêtements, et cependant il n'avait emporté

(1) Voyez ce récit dans le journal *l'Illustration* du 5 octobre 1844, et une Étude sur les effets physiologiques éprouvés par nous, dans la *Revue médicale,* nouvelle série, tome II, pages 55 et 196 ; 1845.

que quelques chapeaux. Heureusement ce vent se calma lorsque nous atteignîmes le sommet du mont Blanc, sans quoi nous eussions eu de la peine à faire nos expériences, car la température de l'air était de — 8°,0 à l'ombre et de — 6°,3 au soleil : la neige sur laquelle nous marchions marquait — 8°,0 à sa surface et — 14°,0 à 2 décimètres de profondeur. Ces basses températures de la neige sur laquelle on marche, à des hauteurs supérieures à 3000 mètres, sont une cause puissante de refroidissement. Sur le nevé, où les pieds n'enfoncent pas, la sensation de froid est supportable. Il n'en est pas de même quand on enfonce dans la neige fine et poussiéreuse dont nous avons parlé page 222. Ainsi, au grand plateau du mont Blanc, à 3930 mètres au-dessus de la mer, sa température à 2 décimètres n'était jamais au-dessus de — 8°,2, et dans la nuit elle descendait au-dessous de — 10 degrés. On conçoit combien les pieds doivent se refroidir, lorsque l'on monte ainsi lentement, enfonçant à chaque pas dans une neige dont la température est aussi basse. Les orteils sont comprimés par le cuir gelé des souliers, et l'on ressent une sensation de froid qui est une véritable souffrance. La congélation des orteils arrive quelquefois : c'est le danger le plus sérieux des ascensions sur les hautes montagnes. M. de Tilly eut plusieurs orteils gelés dans son ascension au mont Blanc, le 9 octobre 1834. Il ne faut pas longtemps pour amener les premiers symptômes ; ainsi, le 30 août 1844 au soir, je montai avec Auguste Bravais sur le dôme du Goûté ; nous étions à 120 mètres au-dessus du grand plateau de neige où notre tente était dressée, ou à 4050 mètres au-dessus du niveau de la mer. Nous y restâmes de 5^{h} 30^{m} à 7^{h} 45^{m}. Bravais étudiait à l'aide du théodolithe les phénomènes crépusculaires (1) ; j'écrivais sous sa dictée, mais en ayant soin de trépigner pour empêcher mes

---

(1) *Annuaire météorologique de la France* pour 1858, page 218.

pieds de se refroidir complétement. La température de l'air varia de — 4°,8 à — 6°,3 ; celle de la neige était de — 9°,0. Bravais ne sentait plus ses orteils; ils étaient froids et blancs comme la cire. Nous y fîmes revenir la circulation et la chaleur en les frottant avec de la neige, puis avec de la laine. On sait que de nombreux cas de congélation des extrémités ont eu lieu devant Sébastopol, pendant les deux hivers que les armées alliées passèrent devant cette nouvelle Troie. Ils ne sont pas rares en Afrique, lorsque des corps de troupes traversent des plateaux ou des cols de montagnes couverts de neige. Dans ces cas, la neige fondante est encore plus dangereuse que la neige pulvérulente. En effet, en passant de l'état solide à l'état liquide, la neige, comme on le sait, absorbe la chaleur de tous les corps en contact avec elle; cette chaleur de fusion devient latente, et il en résulte un refroidissement continu des pieds de fantassin. La neige fondante a tous les inconvénients du froid humide ; elle est bonne conductrice de la chaleur, tandis que la neige pulvérulente ne l'est pas; elle pénètre les chaussures les plus imperméables, et produit tous les fâcheux effets de l'application du froid humide sur les extrémités inférieures. La boue des grandes villes du Nord reproduit en petit ces effets, sauf qu'elle n'agit que par sa température, sa conductibilité et son humidité propre, tandis que la neige en fusion opère une soustraction incessante et inévitable de calorique aux corps en contact avec elle.

Nous avons vu (page 224) que les alternatives de sécheresse et d'humidité étaient beaucoup plus fortes sur les montagnes que dans la plaine. Les sensations qu'on éprouve au milieu d'un nuage sont celles du froid humide résultant de l'impression d'un air saturé d'eau sur la peau et de la meilleure conductibilité de cet air pour la chaleur ; de là un froid physiologique très-notable. Dans le cas de grande sécheresse, la transpiration s'évapore rapidement, d'où

perception de froid. Si la sécheresse est extrême, la peau se fendille, les lèvres se gercent et de légers érythèmes se produisent sur le visage, qui devient le siége d'une desquamation consécutive.

Parlons actuellement des causes physiologiques de froid spéciales aux hautes montagnes.

L'acte de monter ou de descendre, beaucoup plus fatigant que la marche sur un plan horizontal, amène plus vite l'essoufflement et par suite la nécessité de s'arrêter. Un homme qui voudra s'échauffer par la locomotion, n'aura pas l'idée de grimper sur une montagne ; il préférera une route bien unie de la plaine, afin de marcher vite et longtemps : sur une pente il serait obligé de s'arrêter de temps en temps. Ces arrêts, déjà fréquents dans les basses montagnes, le deviennent encore bien plus si l'on s'élève à de grandes hauteurs. Tout le monde sait, en effet, qu'à des élévations qui varient suivant les individus, de 2000 à 4000 mètres, on commence à éprouver des sensations pénibles, savoir : une anhélation extrême accompagnée de céphalalgie, d'envie de dormir, de nausées et d'une grande lassitude (1). C'est le phénomène appelé *mal de montagne*, résultat complexe de la fatigue, de la diminution brusque de pression, mais surtout de la raréfaction de l'air. En effet, les physiologistes admettent que l'homme introduit moyennement un demi-litre d'air dans ses poumons dans une inspiration ordinaire ; l'oxygène de ce demi-litre d'air se combine avec le sang. Au bord de la mer, sous la pression de 760 millimètres de mercure, un demi-litre d'air pèse $0^{gr},65$, et contient en poids $0^{gr},16$ d'oxygène ; sous une pression moindre, celle de 475 millimètres par exemple,

---

(1) Voyez sur ce sujet Lepileur : Sur les phénomènes physiologiques qu'on éprouve en s'élevant à une certaine hauteur dans les Alpes (*Revue médicale*, 2e série, tome II, pages 55 et 341 ; 1845), et Mayer-Ahrens ; *Die Bergkrankheit*, 1856.

à laquelle nous avons été soumis pendant trois jours au grand plateau, le *volume* d'air inspiré est toujours le même; mais son poids ne l'est plus, car il se réduit à 0gr,40, et celui de l'oxygène que contient ce demi-litre d'air n'est plus que de 0gr,10, et au sommet du mont Blanc, sous la pression de 420 millimètres, de 0gr,09. L'oxygénation du sang, et par suite la calorification, sont donc moindres qu'au bord de la mer, par ce fait seul que la quantité d'oxygène introduite dans le poumon est beaucoup plus petite. La respiration est moins parfaite, exactement comme dans un air vicié où la proportion d'oxygène serait plus faible que dans l'air normal. Cette cause toute physique avait déjà été vaguement indiquée par Hallé (1), Lombard (2), et Pravaz fils (3). Je lui attribue comme eux les symptômes d'anhélation qu'on observe dans les ascensions brusques sur de hautes montagnes. Plus les fonctions respiratoires sont actives, moins les individus sont impressionnés, et plus ils peuvent s'élever haut sans éprouver de malaise. Chez tous ceux dont le cœur ou le poumon fonctionnent incomplétement, l'anhélation commence à de petites hauteurs. Les personnes affectées de maladies organiques du cœur, d'asthme ou de tubercules pulmonaires, sont déjà essoufflées en traversant le Saint-Bernard (2472 mètres), et même le Simplon (2005 mètres). Vainement objecterait-on que sur les hautes montagnes le nombre des inspirations supplée à la moindre proportion d'oxygène du volume d'air inspiré. Quiconque a par lui-même éprouvé les inspirations courtes, précipitées, sans ampliation convenable du thorax, qui accompagnent l'essoufflement pendant une ascension, a conservé le sentiment que ces inspirations hâtives ne sau-

(1) *Dictionnaire des sciences médicales*, art. Air, tome I, page 248.

(2) *Les climats de montagnes*, page 45; 1856.

(3) *Des effets physiologiques et des applications thérapeutiques de l'air comprimé*, page 10; 1859.

raient avoir l'effet calorifique des inspirations régulières. Aussi l'anhélation cesse-t-elle du moment qu'on s'arrête, et une respiration régulière, mais plus fréquente que dans la plaine, supplée en partie à la moindre quantité d'oxygène : je dis en partie, car pour y suppléer totalement il faudrait qu'au grand plateau, par exemple, le nombre des inspirations fût à celui de la plaine comme 8:5, c'est-à-dire inversement proportionnel aux quantités d'oxygène inspirées. Or cela n'est pas : l'accélération, dans l'état de repos, n'atteint certainement pas un tiers en sus. La moindre oxygénation du sang n'est donc pas compensée par la fréquence des inspirations, et devient une cause physiologique de froid spéciale aux hautes régions, et probablement la principale de toutes celles qui amènent les symptômes connus sous le nom de *mal de montagne*.

Comment la mort arrive-t-elle par le froid ?

J'ai assez souvent essuyé le mauvais temps sur les glaciers et les champs de neige éternelles des Alpes et du Spitzberg; j'ai lu et entendu assez de récits de ces morts tragiques, pour pouvoir m'en faire une idée. Imaginez un voyageur isolé, ou une petite caravane voulant traverser l'un des cols couverts de neiges éternelles, qui conduisent du Valais en Piémont ou de France en Espagne. Nous sommes en hiver, au commencement du printemps ou à la fin de l'automne : le trajet est long, le temps incertain; les voyageurs ne sont pas parfaitement familiarisés avec le pays, ils partent : le ciel se couvre de nuages qui, s'abaissant peu à peu, les enveloppent dans une brume épaisse : ils marchent dans la neige, suivant la trace des pas des voyageurs qui les ont précédés; mais bientôt d'autres traces croisent celles sur lesquelles ils se guident, ou bien une neige récente a effacé toute empreinte. Ils s'arrêtent, hésitent, reviennent sur leurs pas, se dirigent tantôt à droite, tantôt à gauche, s'orientent d'après un sommet qu'ils entrevoient à travers le

brouillard. Cependant la neige commence à tomber, non pas floconneuse comme dans la plaine, mais granuleuse, sèche, semblable au grésil ; chassée par le vent, elle pénètre jusqu'à la peau, à travers les vêtements les mieux fermés ; fouettant incessamment le visage, elle produit un étourdissement permanent qui dégénère bientôt en vertige. Alors le pauvre voyageur, transi, égaré, harrassé, ne voyant pas à deux pas devant lui, est pris d'un besoin de dormir irrésistible ; il sait que ce sommeil c'est la mort ; mais, perdu, désespéré, il cherche en tâtonnant quelque rocher, et, s'abandonnant pour ainsi dire lui-même, il se couche pour ne plus se relever. Son pouls se ralentit peu à peu, comme dans la léthargie, et il meurt de froid, comme l'on meurt d'inanition. L'énergie morale est dans ces moments l'unique moyen de salut : il faut à tout prix résister au sommeil, marcher, trépigner, serrer les bras contre la poitrine, combattre en un mot le froid par l'action musculaire. Jacques Balmat, qui le premier, en 1786, fit l'ascension du mont Blanc, le savait bien. Il était parvenu seul au grand plateau, à 3930 mètres. Là il fut surpris par la nuit. Monter au sommet dans l'obscurité était impossible, redescendre l'était également. Il prit vaillamment son parti, et se promena de long en large sur la neige, jusqu'à ce que l'aube parût.

Dans nos deux premières tentatives pour parvenir au sommet du mont Blanc, le 1er et le 8 août 1844, nous arrivâmes jusqu'au grand plateau et dressâmes notre tente sur la neige : le 1er août une chute de neige abondante nous força de redescendre ; la seconde fois nous essuyâmes pendant la nuit un véritable orage, le vent soufflait par rafales et menaçait d'emporter la tente qui se gonflait comme une voile ; à chaque instant, nous pensions qu'elle allait être enlevée. Heureusement, M. Bravais avait eu l'idée de verser de l'eau sur les piquets que nous avions enfoncés dans la neige ; cette eau s'était gelée et les retenait fortement. Un

bâton ferré planté dans la neige à quelque distance nous servait de paratonnerre, car nous étions entourés d'éclairs suivis instantanément d'un coup de tonnerre sec, sans roulement, preuve évidente que nous nous trouvions au milieu du nuage électrique. Nous délibérions avec nos guides sur la conduite à tenir, si la tente était emportée. La neige tourbillonnant autour de la tente n'eût pas permis de s'orienter; mais en abordant le grand plateau, nous avions traversé une large crevasse, profonde de 3 mètres environ. Par la boussole, nous savions dans quelle direction elle se trouvait, c'est là que nous devions nous réfugier, et, nous serrant les uns contre les autres, nous eussions passé la nuit à piétiner sur place, jusqu'à ce que le jour fût venu. Heureusement la tente tint bon et nous n'eûmes pas besoin de recourir à cette chance extrême de salut. Ainsi, pour réagir contre le froid, dans les circonstances les plus défavorables où l'homme puisse se trouver, l'expérience est d'accord avec la physiologie, pour prouver que la jeunesse, une bonne alimentation, l'exercice musculaire et l'énergie morale, sont les moyens par lesquels il peut combattre et vaincre un des plus terribles ennemis contre lesquels il ait à lutter sur la terre.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Sur l'acichlorure de sélénium et l'alun d'acide sélénique; par M. Rodolphe Weber (1).

L'acichlorure de sélénium prend naissance par la réaction du chlorure de sélénium sur l'acide sélénieux.

Le chlorure de sélénium, $SeCl^2$, préparé par l'action du chlore sur le sélénium, est introduit dans un tube bouché et recourbé à angle droit. Par-dessus le chlorure, on dispose un égal volume d'acide sélénieux préalablement sublimé; on chauffe ensuite modérément la partie du tube où se trouve l'acide sélénieux et enfin la partie inférieure. Dès que les vapeurs du chlorure, plus volatil que l'acide, se trouvent en contact avec celui-ci, il se forme des vapeurs blanches d'acichlorure. L'excès d'acide sélénieux reste après la volatilisation de l'acichlorure; ce dernier, après avoir passé à la distillation, est introduit de nouveau dans le tube recourbé, où se trouve l'acide sélénieux sur lequel on le distille une seconde fois. On enlève ainsi les traces de chlorure qui auraient pu passer avec l'acichlorure.

On obtient ce dernier composé sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, fumant à l'air humide, possédant une densité de 2,44 et bouillant à environ

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVIII, page 615; 1859, n° 12.

220 degrés. Il se dissout facilement dans l'eau en séparant des traces de sélénium; la solution renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux. Sa composition peut être exprimée par la formule

$$SeCl^2 + SeO^2,$$

d'après laquelle l'acichlorure représenterait une combinaison de chlorure sélénieux et d'acide sélénieux. On peut aussi représenter la composition de cet acichlorure par la formule

$$2(SeClO),$$

représentant de l'acide sélénieux, dans laquelle 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de chlore, ou du chlorure sélénieux dans lequel 1 atome de chlore est remplacé par de l'oxygène. Cette seconde manière d'envisager la constitution de l'acichlorure semble plus conforme à l'expérience. En effet le chloride sélénieux peut être distillé dans une atmosphère d'acide sulfureux sans se combiner à cet acide. Cette circonstance tend à démontrer que l'acide sélénieux n'existe point tout formé dans l'acichlorure; car s'il en était ainsi, on devrait pouvoir remplacer cet acide sélénieux par son analogue l'acide sulfureux (1).

L'acichlorure de sélénium se produit, en outre, lorsqu'on décompose le chlorure de sélénium par une petite quantité d'eau. Il est contenu dans la liqueur formée par l'action de l'air humide sur ce chlorure. En distillant cette liqueur, on dégage de l'acide chlorhydrique et on recueille de l'acichlorure.

---

(1) L'acichlorure de sélénium est évidemment l'analogue du chlorure de thionyle que M. H. Schiff a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfureux. Je regarde comme probable que le chlorure de sélényle (l'acichlorure de M. R. Weber) se formerait dans les mêmes circonstances. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, page 218.)

(A. W.)

Il a été impossible d'obtenir un acichlorure donnant de l'acide sélénique par la décomposition avec l'eau et correspondant par conséquent à l'acide chlorosulfurique de M. Regnault.

On a constaté que le chlore est sans action sur l'acide sélénieux à diverses températures. Cet acide se sublime sans altération dans une atmosphère de chlore.

Alun d'acide sélénique. — On sait d'après les observations de M. Mitscherlich que les sulfates et les séléniates sont isomorphes, et présentent une telle ressemblance dans leurs propriétés, que les séléniates ne peuvent être distingués des sulfates que par la séparation du sélénium. En raison de cette analogie, on pouvait supposer qu'il existerait des séléniates doubles correspondant aux aluns. L'expérience a confirmé cette prévision.

On a obtenu le séléniate double de potasse et d'alumine en beaux cristaux tout à fait semblables à ceux que forme l'alun ordinaire. Pour préparer ce séléniate double on a fondu du sélénite de soude avec du salpêtre, on a décomposé le séléniate alcalin avec du nitrate de plomb, et on a séparé l'acide sélénique du séléniate de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide sélénique ainsi obtenu a été concentré, puis partagé en deux portions inégales. Le premier quart a été neutralisé par du carbonate de potasse; dans les trois autres quarts on a dissous de l'hydrate d'alumine pur. Les liqueurs ayant été réunies et abandonnées à l'évaporation spontanée, il s'y est formé au bout de quatorze à vingt jours de beaux cristaux d'un sel double. Ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux de l'alun ordinaire; ce sont des octaèdres avec des cubes. Ils possèdent l'éclat des cristaux d'alun dont ils ne se distinguent point par leur aspect. Ils sont plus solubles dans l'eau que ceux-ci. Lorsqu'on les chauffe, ils se boursouflent et laissent dégager, avant la chaleur rouge et avec

les dernières portions d'eau, une partie de l'acide sélénique et finalement de l'acide sélénieux et de l'oxygène. Au rouge obscur, l'acide sélénique combiné à l'alumine est complétement chassé.

La composition du séléniate double d'alumine et de potasse est représentée par la formule

$$KO, SeO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO.$$

Sur deux nouvelles séries d'acides organiques; par M. Heintz (1).

On sait que le monochloracétate de potasse, soumis à l'ébullition avec de l'eau, se convertit en chlorure de potassium et en acide glycolique (2). M. Heintz a essayé de former l'acide lactique en traitant l'acide monochloracétique par le méthylate de soude. La réaction s'accomplit dans le sens indiqué par la théorie, mais l'acide qui se forme diffère à la fois de l'acide lactique et de l'acide sarcolactique, quoiqu'il possède la même composition. M. Heintz le nomme *acide méthoxacétique*. Cet acide prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + \underbrace{2C^2H^3NaO^2}_{\text{Méthylate de soude.}} = \underbrace{C^2H^2(C^2H^3)NaO^6}_{\text{Méthoxacétate de soude.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + NaCl.$$

En évaporant la solution aqueuse du méthoxacétate de soude avec du sulfate de zinc et en épuisant le résidu par l'alcool, on dissout du méthoxacétate de zinc. Ce dernier

---

(1) *Monatsbericht der Königlichen Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, page 554; août 1859.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 215, et tome LIII, page 495.

sel cristallise du sein de la solution aqueuse en grands et beaux cristaux qui renferment $C^6 H^5 O^5, ZnO + 2HO$.

La solution de ce sel décomposée par l'hydrogène sulfuré, ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé peu à peu jusqu'à 198 degrés, point où l'acide méthoxacétique a passé, sous la forme d'un liquide incolore, acide, doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique.

Le méthoxacétate de baryte, plus soluble dans l'eau que le sel de zinc, renferme $C^6 H^5 O^5, BaO$.

Cet acide pourrait constituer l'acide méthylglycolique $\left.\begin{matrix} C^4 H^2 O^2 \\ C^2 H^3, H \end{matrix}\right\} O^4$. L'auteur rejette cette opinion par la raison que l'acide en question, soumis à l'ébullition avec un excès de solution alcoolique de soude, n'a point fourni du glycolate. Il exprime la constitution de l'acide méthoxacétique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^5 O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

En faisant réagir l'éthylate de soude sur l'acide monochloracétique, M. Heintz a obtenu l'acide éthoxacétique, $C^8 H^8 O^6$.

De même les acides *amoxacétique*, $C^{14} H^{14} O^6$ et *phénoxacétique* se sont formés par l'action de l'amylate et du phénylate de soude sur l'acide monochloracétique.

Lorsqu'on chauffe les sels de soude d'acides organiques avec l'acide monochloracétique, il se forme du chlorure de sodium et sans doute de nouveaux produits organiques.

Toutes ces réactions sont dignes d'intérêt, et l'auteur se propose d'en faire l'objet d'une étude approfondie.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur le timbre des voyelles ; par M. Helmholtz (1).

L'amplitude et la durée des vibrations déterminant l'intensité et la hauteur des sons, toutes les autres qualités que l'on comprend sous l'expression générale de *timbre* ne peuvent dépendre que de la loi suivant laquelle le déplacement et la vitesse d'une molécule vibrante varient avec le temps pendant la durée d'une vibration. Ce point de vue est depuis longtemps celui de tous les physiciens, mais les expériences de M. Helmholtz en sont la première application sérieuse.

Quelle que soit la loi qui fasse dépendre du temps le déplacement et la vitesse de vibration, si le mouvement est périodique, on pourra toujours, en vertu d'un théorème connu d'analyse, représenter soit le déplacement, soit la vitesse, par une somme de termes de la forme

$$A_m \sin 2m\pi \frac{t + \varphi m}{T},$$

où T désigne la durée d'une vibration complète, t le temps, π le rapport de la circonférence au diamètre, A_m et φ_m deux

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVIII, page 280 ; octobre 1859.

constantes et *m* un nombre entier, variables d'un terme à l'autre. On pourra par conséquent regarder le mouvement réel comme la superposition de plusieurs mouvements plus simples qui produiraient, s'ils existaient séparément, autant de sons distincts ayant pour période divers sous-multiples d'une même durée. Il résulte de là qu'on pourrait artificiellement reproduire, parmi les diverses modifications que peut éprouver un son musical de hauteur invariable, celles qui correspondraient à un état vibratoire représenté par la somme d'un petit nombre de termes simples. Il suffirait d'ajouter à un son simple donné un certain nombre de ses harmoniques convenablement choisis et produits avec une intensité convenable. M. Helmholtz s'est proposé d'imiter ainsi les diverses voyelles de la voix humaine (1).

L'appareil qu'il a employé se composait de huit diapasons, munis de tuyaux renforçants, dont le plus grave exécutait 112 vibrations complètes par seconde, tandis que les suivants faisaient entendre les sept premiers harmoniques de ce son fondamental. Les notes de ces diapasons formaient donc à peu près la série

$$si_1,\quad si_2,\quad fa_3,\quad si_3,\quad re_4,\quad fa_4,\quad la_4^{*}\quad \text{et}\quad si_4,$$

où si_1 désigne le *si* de l'octave inférieur de la voix de basse

---

(1) Suivant M. Ohm, dont M. Helmholtz adopte l'opinion, il n'y aurait de sons simples que les sons produits par des vibrations tout à fait semblables aux oscillations infiniment petites d'un pendule, c'est-à-dire les sons tels, que la projection de la molécule vibrante sur un axe donné pût à chaque instant être représentée par un terme unique de la forme

$$A \sin 2\pi \frac{t+\varphi}{T}.$$

Mais quand bien même on voudrait contester ce point de vue, les expériences de M. Helmholtz n'en garderaient pas moins leur valeur et n'auraient pas moins le mérite d'avoir ouvert à l'acoustique physiologique un champ tout nouveau et probablement très-riche.

et par suite si_4 le *si* de l'octave supérieure de la voix de soprano. Les diapasons étaient mis en mouvement par l'action d'électro-aimants en fer à cheval que traversait un courant électrique. Le nombre des intermittences, produites par l'interruption spontanée du courant, était de 112 par seconde. Enfin les orifices des tuyaux renforçants étaient fermés par des couvercles qu'on pouvait à volonté soulever ou abaisser en agissant sur les touches d'un clavier qui mettait en jeu un mécanisme convenable. L'appareil était réglé de manière que, lorsque tous les tuyaux renforçants étaient fermés, on entendît à peine un léger murmure des diapasons. Lorsqu'au contraire on ouvrait l'un des tuyaux, le son du diapason correspondant se faisait entendre avec une grande énergie.

Les résultats des expériences sont compris dans la série suivante de propositions.

Le son simple d'un tuyau est, comme on sait, à peu près celui de la voyelle *ou* (1). Mais cette voyelle se fait entendre plus distinctement encore si l'on ajoute au son fondamental le son 3 rendu très-faible.

La voyelle *o* résulte de la combinaison du son fondamental et de l'octave aiguë, les deux sons ayant à peu près la même intensité. Il est avantageux de joindre à ces deux sons les harmoniques 3 et 4, tous les deux très-faibles, mais cela n'est pas nécessaire.

La voyelle *é* résulte de la combinaison des sons 1, 2 et 3, le son 2 étant plus faible que le son 3. On peut aussi y joindre les sons 4 et 5 rendus très-faibles.

La combinaison du son fondamental avec les harmoni-

---

(1) Il faut donner ici au mot *voyelle* son sens véritable, c'est-à-dire le sens qu'il a reçu soit en physiologie, soit en philologie comparée, et par conséquent considérer les sons tels que *ou*, *eu*, comme des voyelles simples, bien que la langue française fasse usage de plus d'une lettre pour les représenter.

ques 2 et 3, tous les deux d'égale force, donne la voyelle *eu* (prononcée comme dans *feu*).

La voyelle *u* résulte de la combinaison du son fondamental et de l'harmonique 3.

Pour obtenir la voyelle *i*, il faut combiner le son fondamental assez faible, avec le son 2 plus fort, le son 3 très-faible, le son 4 très-fort et le son 5 un peu moins fort. Le son 3 et le son 5 ne sont pas absolument indispensables.

La voyelle *a* s'obtient en combinant le son fondamental avec les sons 3, 5, 6 et 7, le son 3 assez faible. Si l'on supprime ce dernier, la voyelle se fait encore entendre, mais avec un ton nasal.

Enfin la voyelle *è* résulte de la combinaison du son fondamental avec les harmoniques 3, 4 et 5, le son 3 assez faible.

Les voyelles ainsi produites ressemblent à celles de la voix chantée plutôt qu'à celles de la voix parlée. D'ailleurs, à parler strictement, les résultats des expériences précédentes ne sont valables que pour le son fondamental employé, qui est à peu près le son ordinaire de la voix de basse parlée.

La différence de phase des divers sons qui concourent à la production d'une même voyelle n'a d'ailleurs aucune influence. Si l'on altère un peu l'accord des diapasons en les chargeant de petites masses de cire, la différence de phase de deux quelconques d'entre eux varie pendant la durée d'une expérience sans que l'oreille en soit avertie.

M. Helmholtz a contrôlé ses résultats par des expériences directes sur la voix humaine. En fermant une oreille et plaçant au devant de l'autre une sphère de verre à deux ouvertures dont la masse d'air vibre à l'unisson d'un harmonique donné d'une certaine note, il a pu entendre cet

harmonique toutes les fois que la note dont il s'agit a été chantée sur une voyelle exigeant pour se produire le concours de cet harmonique.

Note sur la congélation de l'eau dans les tubes capillaires; par M. Sorby (1).

On sait depuis longtemps que l'eau maintenue dans un état de parfaite tranquillité peut se refroidir notablement au-dessous de zéro sans se congeler, et que ce phénomène est surtout sensible lorsque l'eau est renfermée dans un tube de petit diamètre. M. Sorby, en faisant usage de tubes capillaires, a pu abaisser la température de l'eau, sans les congeler, beaucoup plus encore qu'on ne l'avait fait avant lui ; mais ce que ses expériences offrent de plus intéressant, c'est le procédé simple et exact qui lui a servi à reconnaître l'instant de la congélation. Comme rien n'est plus facile à confondre qu'un filet très-mince d'eau et un filet très-mince de glace, il a eu recours pour les distinguer à la lumière polarisée. Le tube capillaire plein d'eau était placé devant l'objectif d'un microscope et éclairé par de la lumière polarisée dont le plan de polarisation était parallèle ou perpendiculaire à la longueur du tube. Dans cette condition la matière même du tube (à moins qu'elle ne fût très-fortement et très-irrégulièrement trempée) n'exerçait aucune action sur la lumière polarisée, et à l'aide d'un analyseur placé derrière l'oculaire du microscope on pouvait éteindre complétement la lumière transmise. Mais à l'instant où la congélation avait lieu, la double réfraction de la glace faisait apparaître une coloration sensible. On a pu ainsi re-

---

(1) *Philosophical Magazine,* 4e série, tome XVIII, page 105; août 1859.

connaître avec certitude que dans un tube capillaire d'environ $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre l'eau pouvait être maintenue liquide jusqu'à — 16° centigrades, mais qu'elle se congelait toujours à — 17° centigrades, même en l'absence de toute agitation.

Les tubes étaient refroidis par leur immersion dans une dissolution saline, environnée elle-même d'un mélange réfrigérant.

Note sur les raies de Fraunhofer; par M. Kirchhoff (1).

Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin le 27 octobre 1859.

La coïncidence du couple de raies obscures de la lumière solaire que Fraunhofer a désigné par D et de la double raie brillante caractéristique du sodium a depuis longtemps attiré l'attention des physiciens. M. Kirchhoff vient de jeter un jour nouveau et tout à fait inattendu sur la cause probable de cette coïncidence.

Si l'on fait passer les rayons solaires à travers la flamme de l'alcool salé, dont le spectre se réduit, comme on sait, presque uniquement à la raie brillante dont il s'agit, le spectre que donnent ensuite ces rayons présente les deux raies sombres D beaucoup plus marquées que le spectre ordinaire.

Le spectre de la chaux incandescente (lumière de Drummond) présente dans les premiers instants de l'incandescence la double raie brillante caractéristique du sodium;

---

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenchaften zu Berlin*; année 1859, page 662.

mais si l'on prolonge l'incandescence sans toucher au fragment de chaux, cette double raie finit par disparaître. Si alors on interpose sur le trajet des rayons une flamme d'alcool salé, on voit apparaître dans le spectre deux raies obscures qui prennent exactement la place des deux raies brillantes du sodium, et qui, par conséquent, sont identiques aux raies D de la lumière solaire.

Ainsi la présence du sodium dans une flamme, en même temps qu'elle lui donne le pouvoir d'émettre avec une intensité extraordinaire deux groupes de rayons d'une réfrangibilité nettement définie, lui communique un tel pouvoir absorbant pour les rayons de cette réfrangibilité, que l'interposition de cette flamme fait apparaître les raies D de Fraunhofer dans un spectre où elles n'existaient pas.

Ce principe paraît général. Si dans la flamme d'une lampe à gaz de Bunsen on introduit du chlorure de lithium, le spectre de cette flamme présente une raie rouge très-brillante correspondant à peu près au milieu de l'intervalle des raies B et C de Fraunhofer. Mais en même temps si l'on fait traverser la flamme par des rayons solaires, on voit apparaître une raie obscure nouvelle qui occupe exactement la position de la raie brillante dont il s'agit.

Pour reconnaître sûrement dans ces diverses expériences l'identité des raies brillantes et des raies obscures, il faut d'abord donner au spectre solaire une très-faible intensité. On voit alors la raie brillante de la flamme se montrer sur le fond relativement obscur du spectre. Ensuite on accroît l'intensité du spectre, et la raie obscure apparaît au point où l'on a vu en premier lieu la raie brillante.

M. Kirchhoff conclut de ces observations que les raies du spectre solaire qui ne sont pas attribuables à l'action de l'atmosphère terrestre, indiquent la présence dans l'atmosphère du soleil de corps qui pourraient communiquer à une flamme la propriété de donner des raies brillantes cor-

respondantes. Ainsi la raie D indiquerait l'existence du sodium dans cette atmosphère; les raies A, *a*, B feraient conclure à l'existence du potassium, s'il est vrai, comme M. Brewster l'a annoncé, qu'en introduisant du nitre dans une flamme on produise trois raies brillantes correspondant aux raies obscures dont il s'agit; enfin l'absence d'une raie correspondant à la raie caractéristique du lithium indiquerait qu'il n'y a pas de quantité sensible de lithium dans l'atmosphère du soleil.

Il est inutile d'insister sur l'importance que ce point de vue donne à une étude nouvelle du spectre des flammes.

MÉMOIRE SUR LES DENSITÉS DE VAPEUR A DES TEMPÉRATURES TRÈS-ÉLEVÉES;

Par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. TROOST.

PREMIÈRE PARTIE.

La loi des volumes de Gay-Lussac ne peut se vérifier directement que sur un petit nombre de matières gazeuses qui, se combinant entre elles, donnent un produit également gazeux. Il n'y a pas en chimie un grand nombre de cas analogues à l'acide chlorhydrique sur lequel on s'appuie toujours pour enseigner la loi des volumes lorsque la contraction est nulle. Aussi pour démontrer directement la loi des contractions relativement à l'eau, par exemple, il est bien clair qu'il faudrait opérer à la température de 100 degrés, pour constater la diminution du tiers du volume primitif de l'hydrogène et de l'oxygène mélangés. Heureusement la loi des volumes a une expression bien plus simple encore, quand on substitue les densités aux volumes; on trouve alors que ces densités de gaz ou de vapeurs doivent être proportionnelles aux équivalents ou à un multiple très-simple de ces équivalents. La vérification de la loi des volumes pouvait donc se faire par la recherche des densités de gaz ou de vapeurs, et c'est pour cela que Gay-Lussac a inventé pour la détermination des densités de vapeurs son appareil si simple et si élégant, mais qui n'est vraiment commode que pour les températures comprises entre zéro et 100 degrés.

Cette méthode toutefois n'a pas le mérite de la commodité des appareils, de la rapidité d'exécution et de la sécurité des opérations qui ont rendu usuel le procédé de M. Dumas et qui font que partout aujourd'hui on prend en une heure ou deux une densité de vapeur sans avoir besoin d'autre

chose que d'un baromètre, d'un thermomètre et d'un bain d'huile. Aussi la loi des volumes reçoit-elle, grâce à cette circonstance, des applications journalières; et ses conséquences sont considérées, au point de vue de la composition des corps, comme le meilleur contrôle de l'analyse qui en a fixé les éléments et la meilleure justification de l'équivalent qui en a été établi. Mais cette méthode, quoique son auteur en ait tiré, pour ses expériences, tout ce qu'elle pouvait donner, en employant successivement comme moyen de chauffage, le bain d'eau, le bain d'huile et d'alliages fondus, n'est en réalité employée que lorsque la température nécessaire à l'opération n'est pas supérieure à 300 degrés. Au-dessus de ce point les bains d'huile dont on se sert à peu près exclusivement deviennent dangereux, et les bains d'alliages, soit qu'ils coûtent cher ou que leur maniement soit difficile, ne sont pas employés. D'ailleurs l'emploi du thermomètre à mercure près du point d'ébullition de ce métal peut donner lieu à de graves erreurs provenant de sa construction, et le thermomètre à air n'est pas pratique, qu'on nous pardonne cette expression, dans un laboratoire de chimie.

Heureusement pour la chimie organique, où les densités de vapeurs sont employées à chaque instant comme caractères spécifiques des corps, le nombre des matières volatiles qui bouillent à une température supérieure à 300 degrés est très-rare; et même presque toutes commencent déjà à se décomposer à cette température. Aussi le procédé de M. Dumas, restreint au bain d'huile et au thermomètre à mercure, est-il suffisant dans presque toutes les recherches de chimie organique; chacun sait combien dans cette partie de la science il a rendu de services et quelle en est l'importance.

En chimie minérale, au contraire, on trouve un petit nombre de gaz et de matières bouillant au-dessous de 350 degrés, et un très-grand nombre de matières ou décomposables par le feu ou très-réfractaires. On sait, par les ex-

périences de M. Despretz, que toutes celles qui ne se décomposent pas fondent et se volatilisent au feu de la pile. D'ailleurs rien n'empêche de supposer une température où les corps qui nous résistent encore pourraient entrer en pleine ébullition : tous les corps doivent donc obéir à la loi de Gay-Lussac, pourvu qu'ils ne soient pas décomposables par le feu. Notre but, en publiant ce Mémoire, est d'arriver à éloigner la limite des températures auxquelles on s'est arrêté jusqu'ici dans la vérification de la loi des volumes. Dans ce premier Mémoire nous donnerons des procédés qui permettront de prendre ces densités de vapeurs jusqu'à 1040 degrés.

La méthode si élégante de M. Mitscherlich, qui exige l'emploi de thermomètres à air, qui ne permet pas de se servir de vases d'une grande dimension, ne pouvait être utilisée en cette circonstance.

Le thermomètre à air ne peut être construit qu'avec des matières dont on connaît bien exactement le coefficient de dilatation, et ce coefficient ne peut se déterminer à des températures bien élevées, du moins en employant les appareils connus jusqu'ici : aussi la seule substance qui puisse servir d'enveloppe à l'air est-elle le verre qui, pour nous, fondait à une température trop basse.

Les grands vases sont indispensables si on veut opérer à haute température et en pesant la vapeur après sa condensation. A 800 ou 1000 degrés, la densité devient si faible, qu'il faut opérer sur un volume de 300 centimètres cubes environ si l'on veut éviter que les erreurs de pesée n'aient sur les résultats calculés une influence trop considérable.

Aussi nous avons considéré le volume des ballons employés dans la méthode de M. Dumas comme un minimum au-dessous duquel il ne faut jamais descendre. Du reste, nous avons toujours cherché à nous tenir le plus près possible des procédés de M. Dumas, modifiant seulement ce que la nature des opérations rendait impraticable dans les cir-

constances que nous avions choisies, et nous nous sommes toujours trouvés très-bien de cette prudence.

Avant de décrire nos appareils et de donner nos résultats, nous demanderons la permission de dire comment nous avons calculé les nombres théoriques que nous écrirons plus loin.

Nous avons toujours pris pour nombre théorique le produit de la densité de vapeur de l'hydrogène D_H par l'équivalent E ($H = 1$) du corps considéré. Quand le nombre donné par l'expérience est égal à ce produit, nous disons qu'il représente 2 volumes de vapeur, parce que nous supposons $H = 2$ vol. Si le nombre donné par l'expérience est le double de celui qu'on obtient en effectuant le produit $D_H \times E$, nous disons que ce corps représente 1 volume, c'est-à-dire qu'il est analogue à l'oxygène. Enfin quand $D_H \times E$ est au contraire le double de la densité observée, nous disons que celle-ci représente 4 volumes de vapeur, comme l'ammoniaque. Cette petite règle pour calculer les densités de vapeur, qui a été donnée par Ampère, est encore trop peu connue. Il y a quelques années pourtant qu'elle se répand dans l'enseignement des lycées de France, et nous la recommandons comme fort utile, puisqu'elle dispense de savoir les densités des gaz ou vapeurs quand on connaît la formule des corps gazeux ou volatils, leur équivalent, le nombre de volumes que celui-ci représente. C'est d'ailleurs le seul procédé pour calculer les densités de vapeurs quand il s'agit des corps simples.

§ I. — Des appareils.

La détermination de la densité des vapeurs des corps réfractaires est une opération à peu près impossible aujourd'hui avec les moyens de mesure que nous fournit la physique. Les plus hautes températures employées jusqu'ici ne dépassent pas beaucoup 500 degrés. On les trouve employées par M. Dumas et par M. Mitscherlich. C'est évidemment la

limite la plus élevée à laquelle on puisse porter un thermomètre à air fait avec du verre, la seule matière, d'après ce que nous avons vu, qui puisse servir à sa construction. Il fallait donc songer à un autre mode de mesure thermométrique ou trouver moyen de se passer de la température, c'est ce que nous avons fait. En même temps il fallait changer la nature du vase, parce que l'emploi du verre devenait impossible.

1°. *Température.*

Nous nous sommes posé deux problèmes dont la solution nous paraît indispensable pour obtenir quelque précision dans les déterminations à haute température. D'abord nous avons cherché le moyen d'obtenir un espace suffisamment grand, entretenu d'une manière constante, pendant un temps assez long, à une température invariable. Cette condition est indispensable pour être sûr que la vapeur contenue dans un vase d'une nature quelconque, mais en général peu conducteur, se mettra en équilibre de température avec l'atmosphère ambiante. On sait, en effet, que c'est là un des points sur lesquels M. Dumas a le plus insisté et avec beaucoup de raison dans la description de ses appareils.

Mercure et soufre bouillants. — Pour les basses températures de 350 et 440 degrés nous n'avons trouvé rien de mieux que l'emploi des vapeurs qui sortent d'un liquide en ébullition. Tout le monde sait combien la température déterminée par les vapeurs de l'eau bouillant à une pression constante est fixe et donne des résultats précis. Nous avons déterminé avec le plus grand soin la fixité de température des vapeurs de mercure et de soufre bouillant dans les mêmes conditions que l'eau, et, comme nous le pensions, cette invariabilité pendant toute la durée de l'expérience est aussi grande pour ces corps que pour l'eau elle-même. Pour le vérifier, nous avons plongé dans ces vapeurs des thermomètres à air d'une grande sensibilité, mais non gra-

dués, et nous avons constaté que l'index était absolument immobile tant qu'il restait du mercure et du soufre dans les vases où on faisait l'expérience. Nous nous sommes servis des appareils que nons décrirons plus tard, en prenant pour ces expériences préliminaires les précautions dont il sera question dans le courant de ce Mémoire.

Chlorure de zinc. — Pour aller plus haut que le soufre, nous pouvions expérimenter avec certaines vapeurs de corps composés, comme le chlorure de zinc, par exemple, dont le point d'ébullition est situé vers 700 ou 750 degrés. Nous rapporterons un peu plus loin les expériences que nous avons faites avec ce corps dont, pour le moment, l'emploi a été abandonné.

Métaux bouillants. — Le cadmium et le zinc, qui d'après nos expériences entrent en ébullition à 860 et 1040 degrés, sont des substances extrêmement commodes pour donner une température constante dans les conditions que nous avons fixées. Elles permettent l'emploi de vases en fer ou en fonte pour la construction de l'appareil des densités de vapeur, et sous ce rapport elles nous ont été extrêmement précieuses. Elles se condensent facilement, sans aucune perte, surtout le cadmium, quand on prend les précautions convenables, de sorte que ces expériences n'entraînent à aucun frais ni pour l'installation des appareils, ni pour leur entretien, quand on les fait servir souvent. Un ou deux kilogrammes de cadmium dont nous avons fait l'acquisition au prix peu élevé (16 francs le kilogramme) où ce métal se trouve dans le commerce, nous servent depuis le commencement de nos expériences, et nous n'en avons pas perdu une quantité bien sensible. La constance de la température produite par ces matières a été démontrée par nos expériences mêmes et par les nombres que nous en avons déduits. Mais nous ferons remarquer, avant de terminer cet article, quelle est l'importance qu'il faut attacher à la constance de la température quand on n'a aucune ma-

nière satisfaisante de s'assurer qu'on a atteint le maximum de la chaleur que l'on applique à ses appareils. La couleur du feu est un signe auquel on ne peut se fier, de sorte que si l'on dépasse le moment de ce maximum, l'appareil se refroidit, l'air pénètre dans le vase où se trouve la vapeur, et l'on est exposé à la cause d'erreur qui influe le plus sur le résultat de l'expérience. L'estimation du maximum de température doit donc être supprimée autant que possible dans des expériences de ce genre ; c'est pour cela que nous avons eu recours aux températures produites par les liquides ou métaux bouillants.

Mesure des températures. — Du moment que nous obtenons une température invariable, il est clair que la détermination de la température n'est plus nécessaire pour obtenir la densité de vapeur d'un corps : il suffit, en effet, de peser le même vase en le remplissant successivement d'air et de la vapeur mise en expérience aux températures auxquelles il est nécessaire d'opérer pour dépasser suffisamment le point d'ébullition. Une expérience de ce genre permettra d'ailleurs de donner très-exactement la température, si on connaît le coefficient de dilatation de la paroi des vases employés, ou approximativement, si on néglige ce coefficient. Et encore ce dernier nombre, tout approximatif qu'il est, permettra-t-il de calculer les densités de vapeur avec autant d'exactitude que si on connaissait la température exprimée avec la dilatation absolue de l'air au lieu de sa dilatation apparente dans le vase employé.

Nous avons substitué à l'air, comme substance gazeuse destinée à servir de terme de comparaison, la vapeur d'iode, dont le poids considérable a pour nous un avantage inestimable, en diminuant de beaucoup l'influence des erreurs sur les pesées. L'iode a en effet une densité considérable, 8,716; il est tellement loin de son point d'ébullition aux températures auxquelles nous le faisons servir, que son coefficient de dilatation est, sans erreur sensible, égal au

coefficient de l'air ; il ne s'oxyde pas, il n'est pas hygrométrique, et enfin la couleur foncée de sa vapeur indique son expulsion de nos appareils par l'effet de la température, tant que celle-ci croît. Enfin, ce qui pour nous est un grand avantage, il n'y a que peu de distance entre son point de fusion et sa volatilisation, de sorte que l'iode resté dans les ballons, venant se condenser sur les parties froides du col, ne casse pas, en la refroidissant brusquement, la panse du ballon sur laquelle il arriverait s'il n'était volatilisé déjà avant d'être descendu jusqu'à la partie inférieure du col. Le mercure, qui ne mouille pas la porcelaine, glisse facilement sur les parois du col du ballon où il se condense, et les gouttes froides de ce métal brisent les parties chaudes de l'appareil sur lesquelles elles tombent. Jusqu'à ce moment nous n'avons pas encore pu prendre la densité du mercure dans des ballons de porcelaine à cause de cet inconvénient qui nous a fait manquer huit ou dix expériences.

Les températures que nous avons admises pour le point d'ébullition du mercure et du soufre sont celles qui ont été fixées pour le mercure par M. Regnault, pour le soufre par M. Dumas. Des expériences que nous avons faites en pesant l'air ou l'iode de nos ballons, moyen thermométrique très-sûr, nous ont fait adopter pour le point d'ébullition du soufre le nombre 440 degrés, observé déjà par M. Dumas sur des thermomètres à air gradués en volume.

Le point d'ébullition du mercure est 350 degrés, comme chacun sait.

Pour le cadmium et le zinc, nous avons adopté les nombres 860 et 1040 degrés pour leurs points d'ébullition. Nous supposons pour cette dernière température que la porcelaine se dilate également par la chaleur entre les températures de 1000 et de 1040 degrés, et nous verrons plus loin que cette supposition doit être très-sensiblement exacte. Mais il est bon d'observer que l'erreur, si nous en faisons, en atteignant les chiffres que nous avons adoptés pour dési-

gner les températures fixes auxquelles nous agissons, ne porte pas sur les densités de vapeur qu'on en déduit. Cette cause d'erreur affectant dans le même sens et dans le même rapport la densité de vapeur que nous déterminons et celle de l'iode à laquelle nous la comparons, il est clair que le nombre obtenu directement, c'est-à-dire le rapport entre ces deux densités, n'en est pas altéré. Il est même aussi exact de calculer les résultats de nos expériences en partant de ces températures qu'en cherchant directement les poids de vapeur et d'iode qui ont occupé le même espace dans les circonstances invariables dans lesquelles nous les avons mises pendant nos expériences. C'est le procédé de calcul que nous avons le plus souvent adopté, quand il restait de l'air dans nos appareils.

2°. *Des vases.*

Dans la vapeur de mercure ou de soufre le verre est un vase parfait, résistant très-bien à ces températures et présentant, en outre, l'avantage que son coefficient de dilatation est exactement connu entre ces limites de température.

Mais il n'en est pas de même à la température du cadmium bouillant, c'est-à-dire à 840 degrés : le verre est alors mou comme de la cire à cacheter au moment de sa fusion. Ce rapprochement des propriétés physiques du verre et de la cire à cacheter fine est d'une vérité qu'on n'admettrait pas facilement, si on ne savait que les jeunes verriers s'exercent à faire des vases de toute forme en soufflant de la cire à cacheter comme ils souffleront le verre quand ils seront ouvriers. On conçoit donc qu'il est impossible de compter sur la rigidité des parois du verre, même quand on est encore fort éloigné de son point de fusion. Nous avons fait un grand nombre d'expériences pour vaincre cette difficulté en cherchant d'abord des qualités de verre peu fusible,

puis en essayant de les protéger au moyen d'une enveloppe inflexible.

Nos expériences ont été faites dans la vapeur de chlorure de zinc, dont le point d'ébullition, situé entre les points d'ébullition du soufre et du cadmium, peut être évalué approximativement à 700 ou 750 degrés. Dans ces circonstances, du verre de Bohême que nous avons fait venir de Prague, par l'entremise de M. Batka, et qui est beaucoup moins fusible que nos verres verts, se ramollissait aussi bien qu'eux, et nos tubes ou ampoules sortaient de cette épreuve aussi maltraités que possible, toujours aplatis et dévitrifiés, et souvent brisés en plusieurs points.

Les mêmes accidents survenaient quand nous les recouvrions d'une couche épaisse de lut fait avec de la terre à poêle et du poil de vache. Le lut se rompait ou se fendillait, ou quelquefois même suivait les déformations du verre quand elles n'étaient pas très-profondes, sans même *tressailler*.

D'ailleurs nous avons été arrêtés dans nos expériences par une considération fort simple. Obligés de nous contenter d'appareils de petite dimension, 60 ou 80 centimètres cubes, nous étions obligés de tenir compte de leurs propriétés physiques avec une grande exactitude, quand, par suite de la rentrée de l'air dans nos tubes, les conditions des expériences n'étaient pas immédiatement comparables. Ignorant alors le coefficient de dilatation du verre à de pareilles températures, nous étions fort embarrassés. D'ailleurs nous nous sommes vus bientôt aussi obligés de tenir compte de la contraction de nos luts, laquelle était extrêmement variable suivant sa consistance au moment où on l'employait et la durée de l'expérience, et tout espoir a été perdu pour nous d'employer des vases de verre auxquels nous renonçons avec regret, parce que ce sont des vases que chacun possède sous sa main. D'ailleurs il nous a été démontré que,

même à ces températures que nous considérions déjà comme insuffisantes, le verre ramolli et retenu par le lut ne peut former une paroi inflexible; nous avons eu recours alors à la porcelaine. Nous dirons que c'est grâce à M. Gosse, le fabricant de porcelaine de Bayeux à qui les chimistes de Paris doivent tous les instruments de porcelaine dont ils se servent, que nous avons pu obtenir les vases dont nous avions besoin et qu'il nous a fait fabriquer à diverses reprises dans ses ateliers avec toute la complaisance possible. Nous profitons de l'occasion qui nous est offerte de le remercier publiquement. Ces vases ou ballons de porcelaine sont aujourd'hui à la disposition des chimistes qui voudront employer nos procédés pour la détermination des densités de vapeurs à haute température : on les trouve chez les marchands de verrerie et de porcelaine de chimie de Paris.

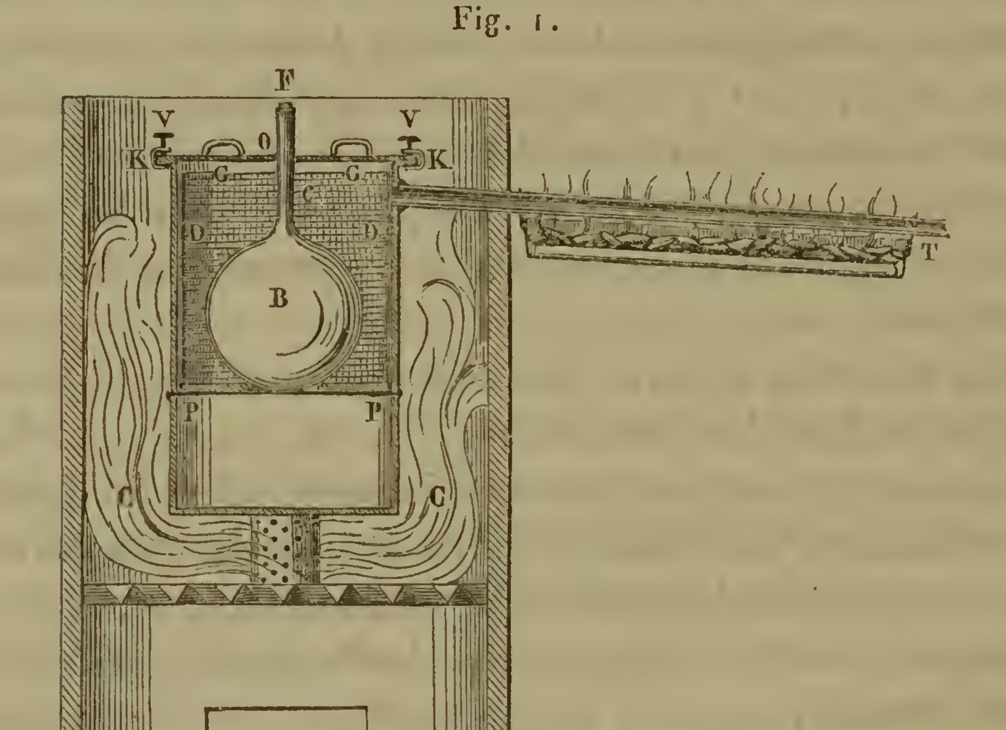
Ces vases ont la forme des ballons ou matras ordinaires employés dans les laboratoires. Ils se composent d'une panse qui a de 280 à 300 centimètres cubes de capacité intérieure et d'un col de 110 millimètres de longueur et dont le diamètre intérieur n'est que de 4 millimètres, par conséquent très-étroit. Rien n'empêche de donner à ce col une assez grande épaisseur, ce qui en facilite la fabrication et donne de la solidité à l'appareil. Ce ballon se ferme à peu près exactement avec un très-petit cône de porcelaine qui doit seulement être posé sur le ballon pendant l'expérience, car il ne doit pas empêcher la sortie des vapeurs.

Nous avons constaté par de nombreuses expériences que la porcelaine de Bayeux ne se ramollit pas du tout à la température de 1040 degrés à laquelle nous avons opéré. Elle nous semble même si loin du point où ce danger est à craindre, que nous nous en servons déjà pour expérimenter à des températures bien plus élevées encore.

3°. *Des appareils de chauffage.*

Notre appareil est très-simple : il se compose d'un cylindre de fer ou de fonte de 22 centimètres de haut et de 12 centimètres de large. Nous nous servons ordinairement d'une bouteille à mercure que nous faisons couper à sa partie supérieure en faisant rabattre au marteau les bords que l'on fait dresser horizontalement, comme on le voit (*fig.* 1) en K. Une lame de tôle GG épaisse de 3 ou 4 milli-

Fig. 1.



mètres et percée à son centre d'un trou de 1 à 2 centimètres vient s'appliquer sur le bord contre lequel on la maintient avec trois vis de pression VV. Cet appareil, que nous appellerons la cucurbite, porte à 10 centimètres au-dessus de son fond des pointes de fer rivées à l'intérieur sur lesquelles on place d'abord un diaphragme DD cylindrique et concentrique à la cucurbite elle-même et qui empêchera l'action sur le ballon B placé au centre de l'appareil du rayonnement des parois. Sur les pointes P on peut également ajuster un

anneau cylindrique en fer sur lequel on pourra appuyer le ballon pendant l'expérience. Mais cette disposition est peut-être inutile, parce que le ballon est suffisamment retenu par sa partie supérieure, comme nous le verrons plus loin.

Un tube T venant s'ouvrir dans la cucurbite au plus haut point possible est destiné à condenser les vapeurs à la température de leur fusion et à laisser couler au dehors le liquide qui s'y produit.

Pour le mercure, on chauffe au moyen d'une grande lampe à flamme de gaz qui entoure l'appareil jusqu'à la moitié de sa hauteur. C'est un mode de chauffage très-commode et qui suffit pour amener très-rapidement le mercure à l'ébullition. Il faut mettre 4 ou 5 kilogrammes de mercure dans la cucurbite et en distiller un ou deux dans chaque opération. L'appareil à soufre se place dans des charbons, au milieu d'un fourneau de forme ordinaire tel que celui qui est représenté dans la figure ci-contre. Il faut que toutes les portes du fourneau puissent se fermer avec facilité, afin que le soufre ne distille pas trop vite et qu'en se condensant dans le tube réfrigérant, il en sorte assez froid pour ne pas s'enflammer à l'air. On met 500 à 600 grammes de soufre environ dans l'appareil, et on en distille 200 ou 300 grammes dans chaque opération. Quand on se sert de cadmium, le fourneau doit être assez spacieux, aussi haut à peu près que la cucurbite, muni à sa partie supérieure d'une échancrure afin de laisser passer le tube de dégagement des vapeurs. Une petite grille à analyse organique sera placée sous ce tube, afin de le chauffer et d'empêcher le cadmium fondu qui s'y condense de se solidifier et de l'obstruer. On met 2 à 3 kilogrammes de cadmium dans l'appareil et on en distille 300 ou 400 grammes chaque fois.

Le fourneau destiné à chauffer la cucurbite à zinc doit être plus grand et surtout plus large que celui qui est destiné à chauffer le cadmium : il faut qu'il y ait au moins

10 centimètres entre les parois de la cucurbite et celles du fourneau. On peut dans les deux derniers cas chauffer au coke, mais nous avons toujours employé exclusivement le charbon de bois. Nous mettons environ 3 kilogrammes de zinc dans la cucurbite et nous en distillons 500 grammes.

Nous avons fait construire un appareil distinct pour chaque sorte de vapeurs. Les appareils dans lesquels on distille le mercure, le soufre et le cadmium durent indéfiniment. La chaleur n'est pas suffisante pour altérer le fer extérieurement. Quant à l'intérieur, il n'est nullement attaqué ni par le soufre (1), ni par le cadmium.

Le zinc détruit peu à peu les appareils de fer en se combinant avec lui, de sorte qu'il est prudent d'enduire la paroi intérieure avec un lut composé de terre argileuse et de poil de vache : ces appareils se brûlent aussi à l'extérieur par suite de la chaleur considérable qu'ils supportent avec le contact de l'air ; mais ils durent encore assez longtemps, et leur fabrication avec une simple bouteille à mercure est chose si facile, qu'on pourra se procurer dans tout laboratoire le matériel nécessaire à ces expériences.

Il serait bien à désirer que l'on déterminât dans les recherches de chimie minérale les densités de vapeur de tous les corps qui sont volatils sans décomposition. Si cette habitude prise actuellement en chimie organique, grâce aux excellents procédés de M. Dumas, pouvait se transporter dans les laboratoires de chimie minérale, on y gagnerait d'avoir à sa disposition un certain nombre de données numériques dont il est impossible qu'on ne tire pas un bon parti. Nous pouvons affirmer que des densités de vapeur dans la vapeur

---

(1) Le soufre n'attaque pas du tout les vases de fer : seulement nos diaphragmes se recouvrent d'une sorte de battiture jaune, comme la pyrite magnétique, et qui a pour composition $Fe^3 S^4$; ce qui confirme les analyses et l'opinion de M. G. Wertheim inscrites dans sa thèse de docteur ès sciences, et dont il résulte que la pyrite magnétique doit être exprimée par la formule

$$Fe^3 S^4.$$

de mercure ou dans la vapeur de soufre donnent moins de peine à déterminer que les densités de vapeur exigeant l'emploi d'un bain d'huile, et elles fournissent, comme on le verra un peu plus loin, des résultats d'une précision beaucoup plus grande.

Quant aux expériences dans les vapeurs de cadmium ou de zinc, elles n'exigent, en outre des appareils ordinaires des laboratoires, que l'emploi des vases de porcelaine qu'on aura bientôt très-facilement et d'un chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, dont l'emploi dans les laboratoires devrait être plus répandu.

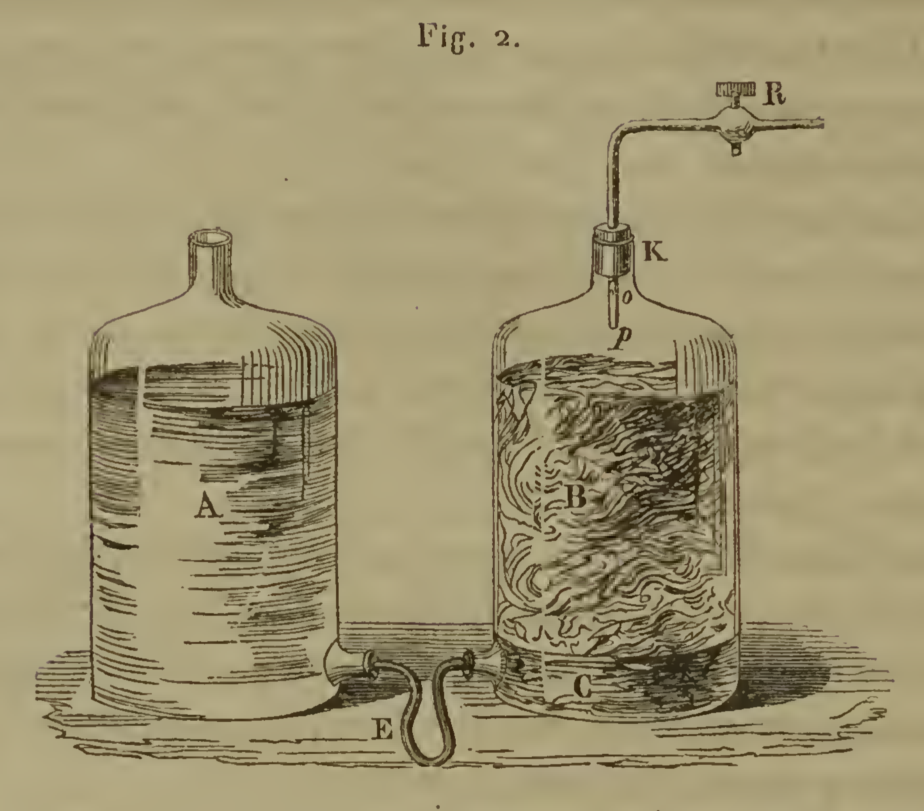
Le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène dont nous nous servons, a été décrit et figuré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (tome LVI, page 401, *Pl. II*, *fig.* 3). Nous renverrons donc à l'article où il en est question et nous le supposerons connu du lecteur.

Pour l'oxygène, on peut se servir soit d'un petit gazomètre ordinaire en métal au robinet inférieur duquel on adapte un tube de caoutchouc qui communique avec un réservoir d'eau assez élevé pour produire une pression de 1 mètre à $1^{m},50$, soit d'un sac en caoutchouc qu'on presse entre deux planches réunies par une charnière comme la couverture d'un livre et chargées de poids.

Pour l'hydrogène on se sert d'un générateur des plombiers inventé par M. Desbassayns de Richemont et qui est très-commode, ou bien encore du petit appareil très-simple que nous allons décrire. On prend deux flacons de 5 ou 6 litres, de même capacité et tubulés par le bas. On réunit au moyen d'un tube de caoutchouc E (*fig.* 2) les deux tubulures inférieures de manière à mettre en communication les deux flacons. Le col du flacon B est fermé par un bouchon que traverse un tube de verre terminé par un robinet R. Quand ce tube a été placé dans son bouchon, on lui fait au chalumeau une ouverture latérale en O, afin que le gaz hydrogène puisse s'échapper par cette ouverture, tandis

que les gouttelettes d'eau acidulée emportées par le gaz

Fig. 2.



s'écoulent par l'ouverture inférieure *p* de ce tube. On remplit le flacon B de fragments de verre en C jusqu'au niveau de la tubulure inférieure et de zinc jusqu'à sa partie supérieure. Le flacon A est rempli d'eau acidulée. En ouvrant le robinet R on fait arriver l'eau acidulée jusque sur le zinc, et le dégagement d'hydrogène n'a lieu que lorsque le gaz est employé. Si on a besoin de pression, on soulève le flacon A ; si on veut renouveler l'acide, on siphonne le liquide dense du flacon A en le remplaçant par de l'acide frais et moins dense qu'on verse lentement au moyen d'un entonnoir, sans que l'appareil cesse de fonctionner.

§ II. — Mode opératoire.

Rien n'est plus facile que de prendre une densité de vapeur avec les instruments que nous venons de décrire.

On tare un ballon de verre ou de porcelaine avec un ballon scellé à la flamme de la même matière. Si on se sert du verre, rien n'est plus facile que de composer une partie de cette tare une fois pour toutes avec un ballon qu'on effile

au chalumeau et qu'on ferme pour que l'air intérieur n'y change pas de densité. Pour la porcelaine, on emploie également comme tare un ballon verni ou non verni, comme celui dont on va se servir et sur lequel on a ajusté le petit bouchon conique dont nous avons déjà parlé : d'un trait de chalumeau on ferme hermétiquement ce ballon. De cette manière on n'a pas à craindre les différences de poids dues à l'eau condensée sur la surface du verre et de la porcelaine et qui sont une cause d'erreur plus grande qu'on ne le penserait au premier abord. On tare le ballon de porcelaine avec son petit bouchon.

On introduit dans le ballon la matière soumise à l'expérience et on pose le ballon dans la cucurbite sur un petit support en forme de crible qui repose sur les pointes P (c'est ainsi que nous opérons avec le verre dans les vapeurs de mercure ou de soufre), ou bien on l'assujettit avec un peu de lut terreux dans l'ouverture O pratiquée sur l'opercule en le suspendant ainsi par le col C (c'est de cette seconde manière que nous opérons avec la porcelaine dans les vapeurs de cadmium et de zinc). Dans le second cas, quelques petites cales en porcelaine consolident avec le lut terreux le ballon dans la cucurbite. Le col du ballon ne doit faire saillie que de 1 ou 2 centimètres tout au plus et d'autant moins que la température que l'on doit atteindre est plus élevée. Car il est bien essentiel que des matières condensables ne puissent y rester à un moment quelconque de l'opération, mais surtout vers la fin.

On chauffe graduellement, en ayant soin de maintenir près de l'extrémité du ballon quelques charbons qui entretiennent cette partie à la température de l'intérieur de l'appareil. On pousse le feu jusqu'au moment où commence la distillation du métal qu'on prolonge, sans jamais la presser, pendant vingt minutes au moins. A ce moment on ferme le col du ballon avec un chalumeau à bouche, si le ballon est en verre, en prenant les précautions ordinaires. Quand il

s'agit d'un ballon en porcelaine qui est toujours muni de son bouchon, on fond celui-ci avec le dard du chalumeau à gaz tonnants, comme on ferait d'un morceau de cire à cacheter qu'on voudrait étaler sur l'ouverture du ballon pour la clore hermétiquement. L'opération est aussi facile qu'on peut l'imaginer d'après cette comparaison. Pendant la durée de l'expérience, le bouchon conique, quoique posé sur l'extrémité du col, n'empêche pas la sortie des vapeurs, mais met obstacle à la rentrée de l'air. Il est prudent de chauffer fortement avec le dard du chalumeau les parties du col qui font saillie hors de la cucurbite, pour chasser toute portion de la matière en expérimentation qui aurait pu s'y condenser : puis arrivant brusquement sur le bouchon, on le fond sans hésitation. Cette opération ne manque jamais. Le seul accident qu'on ait à redouter, c'est de casser le col du ballon, en démontant l'appareil, dont tous les luts ont pris une certaine rigidité. C'est pour cela qu'il est bon de faire confectionner ces cols en porcelaine un peu épaisse.

Le ballon sorti de la cucurbite est essuyé, s'il vient de la vapeur de mercure, lavé avec un peu de sulfure de carbone, s'il vient de la vapeur de soufre, enfin trempé dans l'acide muriatique, qui le dépouille de cadmium ou de zinc quand on a opéré avec leur intermédiaire. Enfin, quand il est bien propre, on le porte sur la balance.

Quand on a expérimenté à haute température, la plupart du temps on a un poids négatif, c'est-à-dire qu'il faut mettre des poids sur le plateau de la balance qui supporte le ballon plein de vapeur condensée. Nous ferons remarquer ici que ce poids est toujours obtenu à 1 milligramme près, à la condition qu'on sache le volume du ballon à moins de 1 centimètre cube près, ce qui est bien facile. En effet, l'air du ballon ouvert fait partie de la tare, et son poids est plus facile à contrôler à moins de $\frac{1}{10}$ de milligramme près que celui des petites masses de cuivre ou de platine dont nous

nous servons habituellement dans nos pesées comme *poids marqués*.

On plonge la pointe du ballon sous l'eau bouillie ou le mercure, on la casse avec une petite tenaille coupante, quand elle est en porcelaine, et l'on pèse le ballon avec le liquide qui a pénétré. Avec un petit entonnoir effilé, on remplit entièrement le ballon et on le pèse de nouveau. L'excédant de poids donne, soit directement, soit après un calcul très-simple, le volume de l'air resté dans le ballon. On le vide alors, on le dépouille entièrement de l'eau ou du mercure adhérent à sa surface intérieure, on en prend le poids, avec lequel et le poids précédent on calcule le volume du ballon lui-même.

Avec l'observation du thermomètre et du baromètre, on a toutes les données nécessaires pour obtenir une densité de vapeur.

§ III. — Densités dans la vapeur du mercure.

La température d'ébullition du mercure qu'on peut considérer comme sensiblement invariable avec les petites différences de pression barométrique de la plupart des lieux habités est très-commode pour certaines déterminations et en particulier pour les matières très-peu volatiles de la chimie organique. Les substances de cette nature qui ne se décomposent pas à 350 degrés peuvent être soumises commodément à l'expérience par ce procédé. M. Wurtz, qui l'a essayé, nous a dit que le mode opératoire lui paraissait très-facile, quoique la substance sur laquelle il a opéré lui ait donné, en se décomposant, un peu de gaz carburé.

1°. *Vapeur d'eau*.

Comme vérification, nous avons pris d'abord la densité de la vapeur d'eau; nous avons obtenu avec les nombres

suivants :

Température ambiante.	22°,
Hauteur barométrique.	763mm,
Poids (diminution de).	263mg,
Volume du ballon de verre.	314cc,
Air resté.	2cc,
Densité observée.	0,623,
Densité calculée	0,622,

une densité qui est presque égale à la densité calculée, et cette précision ne peut s'expliquer que par la répartition égale et parfaite de la température dans toutes les parties de l'appareil, par la pureté absolue de l'eau, enfin par l'exactitude remarquable avec laquelle a été déterminée la température d'ébullition du mercure.

2°. *Chlorure d'aluminium.*

Le chlorure d'aluminium a été préparé en enfermant dans un ballon de verre du chlorure d'aluminium aussi pur que possible et de la tournure de fer. Nous avons chauffé ce mélange au bain d'huile et à 150 degrés environ jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'acide chlorhydrique. Alors on a fermé le ballon à la lampe et nous avons poussé la chaleur jusqu'à 225 degrés. Vers 200 degrés le chlorure d'aluminium a fondu; il s'est mis ainsi en contact parfait avec le fer métallique qui a transformé en protochlorure fixe le perchlorure de fer très-volatil dont notre produit était souillé. Au bout de peu de temps la matière s'est sublimée dans le col du ballon en devenant absolument incolore et transparent, et cristallisant en prismes hexagonaux dont le pointement paraît octaédrique. C'est probablement un prisme rhomboïdal droit; mais il nous a été impossible de mesurer ces cristaux à cause de leur avidité pour l'humidité atmosphérique. La masse compacte

détachée du col du ballon a été distillée rapidement et à basse température dans un courant d'hydrogène et s'est concrétée de nouveau en une matière très-dense et dont le maniement à l'air ne présente pas trop de difficulté. C'est cette substance que nous avons introduite dans nos ballons de verre avant de les étirer.

1°. Temperature de la balance....................	23°,
Hauteur barométrique........................	771^{mm},
Température du baromètre.	20°,
Excès de poids............................	832^{mg},
Capacité du ballon de verre..................	248^{cc},
Air resté.................................	20^{cc},
Densité observée..........................	9,38.
2°. Température ambiante....................	15°,
Hauteur barométrique........................	752^{mm},5,
Excès de poids............................	1008^{mg},
Volume du ballon..........................	275^{cc},
Air resté.................................	10^{cc},
Densité observée..........................	9,32,
Moyenne des deux expériences..........	9,35.

La densité calculée avec les nombres { Al = 13,75 ; Cl = 35,50 }

Donne (Al^2Cl^3 = 2 vol.)...................... 9,27.

§ IV. — Densités dans la vapeur de soufre.

La température de 440 degrés que nous avons admise avec M. Dumas et que confirment les expériences qui vont suivre n'est déjà plus applicable aux substances organiques, mais elle peut servir à la détermination des densités de vapeur d'un grand nombre de corps volatils de la chimie minérale et en particulier aux chlorures métalliques.

Nos premières déterminations sont des déterminations thermométriques portant sur l'air et sur l'iode dont les densités, parfaitement connues et n'ayant besoin d'aucune vérification, nous ont servi de contrôle.

1°. *Air*.

Température ambiante	9°,5,
Hauteur barométrique	749mm,5,
Poids (diminution de)	250milligr,
Air resté à 5 degrés	129cc,
Volume du ballon	327cc,
Température déduite	440°.

2°. *Iode*.

Température ambiante	9°,5,
Hauteur barométrique	768mm,5,
Excès de poids	1010milligr,
Volume du ballon	334cc,
Air resté à 9°,5	4cc,
Densité observée en supposant 440°.	8,70.

3°.

Enfin, comme nouvelle vérification nous avons pris la densité du protochlorure de mercure, si bien observée déjà par M. Mitscherlich et nous avons eu :

Température	15°,
Hauteur barométrique	761m,6,
Excès de poids	762milligr,
Volume du ballon	267cc,
Air resté	1cc,
Densité observé	8,21
Densité de M. Mitscherlich	8,25
Densité calculée = 4 vol	8,15

Notre densité ne diffère du nombre calculé que de 0,007 de sa valeur, ce qui est un résultat très-satisfaisant.

4°. *Chlorure d'aluminium*.

La matière a été obtenue, comme il vient d'être dit :

	I.	II.	III.
Température ambiante.	15°	14°	12°
Hauteur barométrique.	758^{mm},2	753^{mm},2	762^{mm}
Excès de poids.	945^{mg}	982^{mg}	965^{mg}
Volume du ballon de verre. .	303^{cc}	328^{cc}	313^{cc}
Air resté.	9^{cc}	13^{cc}	11^{cc}
Densité observée.	9,33	9,34	9,37

Moyenne des densités à 440 degrés. . 9,347
Moyenne des densités à 350 degrés. . 9,35

Ces deux nombres parfaitement identiques prouvent que les vapeurs de chlorure d'aluminium suivent rigoureusement la loi de dilatation des gaz.

Le chlorure d'aluminium fond sous une faible pression et se vaporise, à peu près en même temps, à une température voisine de 200 degrés.

5°. *Bromure d'aluminium.*

Le bromure d'aluminium a été préparé en chauffant de l'aluminium pur dans du brome à une température voisine du rouge et dans un tube de verre. Il y a dégagement de chaleur et de lumière, et le produit se condense sous forme d'un liquide qui se concrète en refroidissant. On l'a purifié en faisant passer sa vapeur sur de l'aluminium chauffé au rouge.

La densité de vapeur a été prise avec les éléments suivants :

Température ambiante	6°,
Hauteur barométrique.	766^{mm},5
Excès de poids.	2496^{mg}
Capacité du ballon.	307^{cc}
Air resté.	0
Densité observée.	18,62
Densité calculée = 2 volumes. .	18,51

Le bromure d'aluminium est incolore et cristallisé. Il est plus déliquescent encore que le chlorure d'aluminium; il fond à 93 degrés, mais il est susceptible d'une surfusion prolongée bien au-dessous de cette température à laquelle la masse revient lorsque la solidification s'opère. Sa densité à l'état solide est 2,54 : elle a été prise dans de l'huile de naphte bien dépouillée d'eau et rapidement pour éviter toute action dissolvante. Son point d'ébullition est 260 degrés.

6°. *Iodure d'aluminium.*

Il a été préparé et purifié exactement de la même manière que le bromure, seulement on a substitué l'iode au brome, ce qui n'amène aucune difficulté dans l'opération.

Sa densité de vapeur a été obtenue au moyen des éléments suivants :

Température...........	10°,
Pression..............	761^{mm},
Excès de poids..........	4310^{milligr},
Capacité du ballon......	353^{cc},
Air resté..............	4^{cc},
Densité observée = 2 vol.	27.

La densité calculée est 28,3 en prenant Al = 13,75 et I = 125. Pour bien se rendre compte de cette anomalie si étrange, il faut connaître les propriétés de l'iodure d'aluminium que nous allons décrire succinctement.

L'iodure d'aluminium est une matière solide, cristallisable par fusion, incolore et fusible à 125 degrés. Sa densité à l'état solide est de 2,63, ce qui indique une contraction bien moins considérable que la contraction du bromure correspondant.

L'iodure d'aluminium bout à 350 degrés et à cette température, ou plutôt à quelques degrés au-dessus, il détonne par son mélange avec l'air. Ainsi de la vapeur d'iodure d'a-

luminium mélangée d'air fait explosion à l'approche d'un corps enflammé, et même il pourrait arriver des accidents si on ne prenait pas des précautions en le distillant dans un gaz inerte : la cornue où on ferait l'opération dans l'air volerait en éclats, comme cela nous est arrivé la première fois que nous avons préparé de l'iodure d'aluminium. Cette vapeur, arrivée au contact de l'air et légèrement surchauffée, brûle avec une flamme blanche en donnant de l'iode et de l'alumine. Il est évident d'après cela que l'iode et l'aluminium sont très-facilement séparables par la simple action de la chaleur et que leurs molécules sont dans cet état d'équilibre instable que l'un de nous a appelé le *phénomène de dissociation*. C'est cet état que trahit l'augmentation du coefficient de dilatation de l'iodure d'aluminium telle qu'elle résulte de notre expérience. Cette question sera d'ailleurs traitée dans un autre Mémoire qui paraîtra bientôt dans les *Annales*.

7°. *Chlorure de zirconium.*

Le chlorure de zirconium a été obtenu au moyen du procédé de M. Wöhler, par l'action du chlore sur un mélange intime de charbon et de zircon (bien purs et finement pulvérisés) à la température du rouge vif. Le produit obtenu a été distillé plusieurs fois dans un courant d'hydrogène et avec une certaine rapidité pour qu'il se condense à chaud. On a évité par ces précautions la présence des chlorures de silicium et de titane qui accompagnent souvent le chlorure de zirconium.

	I.	II.
Température...........	15°	8°
Hauteur barométrique...	770^{mm}	774^{mm},3
Excès de poids.........	733^{milligr}	676^{milligr}
Capacité du ballon......	256^{cc}	239^{cc}
Air resté..............	0	2^{cc}
Densité observée.......	8,10	8,21

La formule adoptée aujourd'hui pour le chlorure de zirconium est $ZrCl^3$, ou en nombres 174,5. Comme les densités de vapeur sont (à un facteur simple près qui est toujours $\frac{1}{2}$, 1 ou 2) exactement proportionnelles aux équivalents (1) d'après la loi de Gay-Lussac, il s'ensuit que le produit de l'équivalent 174,5 par la densité de l'hydrogène 0,0692 qui est 12, devrait, d'après la règle connue, être égale au nombre trouvé par l'expérience, ou en être le double ou la moitié : on voit tout de suite qu'il en est les $\frac{2}{3}$. La même observation est à faire pour le silicium, d'après M. Dumas; de sorte que, pour avoir une condensation en nombres entiers, on est obligé d'écrire pour la formule de chlorure de silicium

$$SiCl^2 = 4 \text{ vol.},$$

en faisant

$$Si = \frac{2}{3} 21 = 14,$$

comme l'ont proposé MM. Dumas et Marignac. Pour la formule du zirconium

$$ZrCl^2 = 2 \text{ vol.},$$

il faut admettre aussi

$$Zr = \frac{2}{3} 68 = 45,$$

Alors la densité observée du chlorure de zirconium se rap-

---

(1) Nous demandons bien pardon d'entrer dans ces détails avec les lecteurs des *Annales* : mais ils ont paru en 1857, tome XLV, page 824, dans les *Comptes rendus*, et nous n'avons donné comme nouvelle aucune des considérations répandues aujourd'hui dans l'enseignement et qui sont considérées comme inconnues dans un article inséré dans les *Comptes rendus*, tome XLIX, page 621, en 1859, par M. Baudrimont.

proche tout à fait de celle qu'on peut calculer avec les nombres précédents.

Densité moyenne déduite des deux expériences. . .	8,1
Densité calculée = 2 vol.	8,0

Ces résultats confirment l'opinion des chimistes qui, avec Berzelius et M. Dumas, tendent à rapprocher dans un même groupe le silicium et le zirconium.

8°. *Sesquichlorure de fer.*

Ce corps a été préparé en faisant agir du chlore sec sur du fer à une température assez basse pour qu'il n'y ait pas grand dégagement de chaleur, et que le protochlorure de fer formé ne se volatilise pas. On fait passer un excès de chlore et on redistille plusieurs fois le sesquichlorure en vases clos. Il cristallise en grandes tables hexagonales rouge-sang par transparence et vert-cantharide par réflexion.

La densité de vapeur a été calculée avec les données suivantes :

Température.	14°	14°
Hauteur barométrique.	761^{mm},2	761^{mm}
Excès de poids.	1325^{millig}	1202^{millig}
Volume du ballon.	303^{cc}	277^{cc}
Air resté.	0	0
Densité observée = 2 vol.	11,37	11,42

Moyenne de ces nombres.	11,39
Densité calculée.	11,27

Tous ces résultats ont été calculés avec le coefficient 0,003665 de dilatation pour l'air, et 0,0000313 pour le verre.

§ V. — Densités dans la vapeur de cadmium.

La détermination d'une densité de vapeur dans la vapeur de cadmium est une opération si commode à exécuter, que nous recommanderons son emploi dans toutes les circonstances où on pourra s'en servir. Malgré la différence considérable de température qui existe entre les points d'ébullition du soufre et du cadmium, n'était l'avantage que l'on a de se servir d'un ballon de verre, nous préférerions encore la vapeur de cadmium à la vapeur de soufre, à cause de la facilité avec laquelle on régularise sa formation.

Aussi nous avons cru devoir étudier avec le plus grand soin tout ce qui concerne la détermination du point d'ébullition du cadmium, quoique cette température ne soit pas nécessaire pour calculer les densités de vapeur.

Dilatation de la porcelaine.

Pour fixer la dilatation de la porcelaine de Bayeux à la température d'ébullition du cadmium, nous avons pris un tube fermé à l'une des extrémités, un de ceux qui ont servi aux expériences de M. Despretz sur les corps simples. Nous avons tracé au burin deux traits horizontaux à sa surface. On a pris au cathétomètre la distance entre ces deux traits à o degré, on a empli le tube avec des fragments de cadmium, et on l'a suspendu verticalement dans un fourneau qu'on a chargé avec du charbon incandescent. Quand les vapeurs de cadmium ont paru, on a écarté les charbons et on a mesuré avec le cathétomètre la distance nouvelle entre les deux traits, on a trouvé ainsi les nombres suivants :

Distance entre les deux traits à 0 degré.	$419^{mm},94$
Distance entre les deux traits à la température d'ébullition du cadmium.	$421^{mm},23$
Allongement.	$1^{mm},29$
Dilatation cubique de la porcelaine entre 0 degré et le point d'ébullition du cadmium	0,009288

En combinant cette expérience avec celles qui vont suivre, on arrive au nombre 0,0000108 pour le coefficient de dilatation cubique de la porcelaine entre 0 degré et le point d'ébullition du cadmium.

1°. *Iode.*

La détermination thermométrique au moyen de l'iode est susceptible d'une très-grande exactitude. Nous commencerons par les expériences relatives à l'iode.

Température de la balance. .	$10°$,
Pression.	764^{mm},
Excès de poids.	400^{millig},
Volume du ballon.	288^{cc},
Air resté.	2^{cc},
Température calculée.	860.

On a employé la formule

$$8,716 = \frac{\dfrac{286 \times 1.293 \times 764}{(1 + 10 \times 0,003665)\,760} + 400}{\dfrac{[290,6(^{*}) - 2(1 + 0,003665(x - 10))]\,1.293 \times 764}{(1 + x.0,003665)\,760}},$$

En partant de ce nombre 860 degrés, on trouve avec les données suivantes la densité de l'iode :

(*) Le nombre 290,6 = 288 (1 + 0,009288) en tenant compte de la dilatation de la porcelaine.

Température ambiante.......	22°,
Hauteur barométrique.........	771^mm^,
Excès de poids...............	464^milligr^,
Volume du ballon............	303^cc^,
Air resté....................	1^cc^,
Densité.....................	8,70.

La densité moyenne 8,70 est presque identique à la densité calculée 8,716 qui a servi à établir le calcul de notre expérience thermométrique.

2°. *Air* (1).

L'expérience thermométrique relative à l'air nous a donné les résultats suivants :

Température ambiante......	10°,
Hauteur barométrique......	766^mm^,4
Poids (diminution de).....	—287^milligr^,
Volume du ballon..........	285^cc^,
Air resté.............. ...	72^cc^,
Température déduite...... ...	856°.

3°. *Soufre.*

Nous tenions à faire les expériences qui concernent le soufre avec une extrême précision et en prenant les précautions nécessaires pour éviter toutes les causes d'erreur dans l'étude d'une question dans laquelle jusqu'ici la loi de Gay-Lussac a paru en défaut.

Le soufre que nous avons employé est le soufre du commerce simplement distillé pour le priver des matières goudronneuses dont il est quelquefois imprégné. Le soufre en canon est un corps pur et dont les substances étrangères,

(1) Plusieurs ballons dont la fermeture n'était pas hermétique ou dont la porcelaine avait des défauts, se sont trouvés pleins d'air après l'opération. Nous avons trouvé alors la tare rigoureusement la même dans les mêmes conditions atmosphériques. Cette vérification ne devait pas être négligée.

s'il en contient, ne peuvent en aucune manière troubler les phénomènes que nous allons étudier.

Voici le résultat de toutes les expériences que nous avons faites sur ce corps :

Température ambiante.	12°	24°	22°
Hauteur barométrique.	761mm,4	767mm,4	765mm
Poids (diminution de).	— 155millig	— 152millig	— 180millig
Volume du ballon de porcelaine.	288cc	298cc	316cc
Air resté.	1cc	3cc	12cc,5
Densité trouvée.	2,28	2,20	2,23
Température ambiante. . . .	21°	20°	12°
Hauteur barométrique.	767mm	768mm	766mm,3
Poids.	— 151millig	— 145millig	— 146millig
Volume du ballon de porcelaine.	293cc	286cc	260cc
Air resté.	2cc	2cc	3cc
Densité trouvée.	2,22	2,21	2,25

Moyenne des six observations.	2,23
Densité calculée S = 1 vol.	2,216

Une circonstance singulière donne à ces expériences une précision qu'on n'aurait peut-être pas dû espérer pour un corps aussi altérable que le soufre sous l'influence de l'oxygène à haute empérature.

En effet, le gaz qui reste dans le ballon est un mélange d'azote et d'acide sulfureux dans le rapport où l'azote et l'oxygène se trouvent dans l'air. Mais l'acide sulfureux a le même volume que l'oxygène qu'il contient; de plus, la densité de vapeur du soufre doit être exactement la même que celle de l'acide sulfureux : on les calcule en effet avec des nombres identiques $2 \times 0,0692 \times 16$ pour le soufre, et $32 \times 0,0692$ pour l'acide sulfureux. On voit donc que si on ouvre le ballon sur l'eau qui absorbe la petite quantité d'acide sulfureux contenu dans l'atmosphère de ces ballons,

l'azote qui reste devra être considéré seul comme *air restant*, et c'est à ce titre qu'il a été porté sur nos tableaux.

Mais ce qui prouve que notre raisonnement s'applique bien aux cas de nos expériences, c'est que dans les circonstances où l'air a pénétré dans nos ballons pendant le refroidissement de l'appareil, où le soufre a pu brûler par conséquent, et, si on aime mieux, quand nous n'avons fermé qu'incomplétement nos ballons, nous avons eu les mêmes résultats. Voici une de ces expériences où l'air est rentré complétement.

Poids (soufre solide, soufre de l'acide sulfureux et azote..	201
Volume du ballon de porcelaine..................	286^{cc}
Air resté (par hypothèse).......................	0
Densité observée...............................	228

et calculée d'après la formule

$$x = \frac{201}{\frac{286(1 + 0,0000108 \times 860) \times 1,293}{1 + 860 \times 0,00367}} = 2,28.$$

Ainsi le soufre dont la densité de vapeur vers 500 degrés est sensiblement de 6,6, devient à la température de 860 degrés, 2,2. Ce fait s'explique parfaitement depuis les belles expériences de M. Cahours sur l'acide acétique. Nous n'oserions pourtant pas encore conclure de nos expériences que la vapeur de soufre représente 1 volume de vapeur, comme les calculs que nous venons de rapporter le supposent, en effet. Mais nous avons ainsi présumé les déterminations nouvelles qui vont être exposées à la suite de ce Mémoire.

Il nous semble, en effet, qu'on ne peut considérer désormais comme définitive une détermination de densité qu'autant que deux expériences effectuées à des températures suffisamment distantes donnent exactement les mêmes résultats. Ainsi une seule expérience est insuffisante; ce

qui veut dire que l'on ne peut compter sur une densité de vapeur que lorsqu'elle a été obtenue au-dessus de la température à partir de laquelle cette vapeur suit la loi de la dilatation des gaz et possède le coefficient 0,003665. C'est alors seulement que les nombres sont comparables et peuvent servir à justifier la loi des volumes de Gay-Lussac. Il est évident que jusqu'ici nous avons supposé que ce coefficient de dilatation était applicable à la vapeur de soufre. Mais nous ne l'avons pas encore prouvé.

Nous lisons dans le *Traité de Chimie* de M. Malaguti, que M. Bineau a trouvé pour la densité de vapeur du soufre à 1000 degrés le nombre 2,218. Nous avons cherché dans presque tous les recueils scientifiques et dans ce livre lui-même la description des appareils et des méthodes employés par M. Bineau. Nous n'avons rien trouvé nulle part. Nous regrettons donc sincèrement de ne pouvoir parler ici d'un travail dont le nom de l'auteur garantit l'exactitude; nous avons même supposé que c'était par une interprétation de résultats numériques obtenus à basse température que M. Bineau était arrivé à ces nombres exacts de 2,218 et de 1000 degrés.

Depuis que ces lignes ont été écrites (voir *Comptes rendus*, tome XLIX, page 239, en note), M. Malaguti a bien voulu nous donner l'indication de la source à laquelle il a puisé, et nous copierons textuellement la seule mention qui ait été faite par M. Bineau de son intéressant travail.

« J'ai déjà fait voir, écrit-il, que la densité de la vapeur formique peut, selon la température, varier du simple au double. La vapeur du soufre offre, dans sa densité, une variabilité encore plus grande. A une température de 1000 degrés, sous la pression ordinaire, elle se réduit *environ* au tiers de ce qu'elle est vers 450 ou 500 degrés. Elle correspond alors au poids atomique généralement adopté pour ce corps simple. D'après cela, la vapeur de cinabre, comparée à celle de ses éléments, ne présente ni condensation

ni dilatation. Ainsi s'efface de la science le fait exceptionnel, unique, d'une combinaison de corps aériformes avec dilatation. »

Nous le répétons, nous sommes au regret qu'un expérimentateur aussi habile que M. Bineau n'ait pas cru devoir publier encore, après onze ans, la démonstration de ce fait dont le plus grand intérêt consiste dans une preuve irréfutable. Il est probable que M. Bineau aurait rendu notre travail inutile, au moins il l'aurait facilité par la publication de ses recherches. Nous avons commencé le nôtre et nous l'avons même terminé sans connaître l'article que nous venons de citer, et qu'il n'était pas facile de trouver. Nous serions désolés d'avoir manqué aux égards que se doivent entre eux les savants à propos d'un travail annoncé par un auteur auquel on laisse toujours, avant d'aborder son sujet, le temps de l'épuiser. Le long intervalle qui s'est écoulé depuis la Note de M. Bineau jusqu'aujourd'hui, le mode de publicité qu'il a adopté nous serviront d'excuse auprès de lui, si c'est nécessaire.

Nous ne pouvons cependant ne pas remarquer que, si M. Bineau a seulement déterminé qu'à 1000 degrés la densité de la vapeur se réduit *environ* au tiers de ce qu'elle est vers 500 degrés, la preuve est insuffisante pour admettre que le soufre représente 1 volume plutôt que 2 volumes, suffisante seulement pour prouver qu'elle ne correspond pas à $\frac{1}{3}$ de volume.

4°. *Sélénium.*

Le sélénium que nous avons soumis à nos expériences provenait de la libéralité de M. Wöhler : il l'avait envoyé à l'un de nous, son bien reconnaissant ami, comme un produit d'une grande pureté, ce que nous avons vérifié par les moyens les plus délicats. De plus, nous l'avons distillé deux fois avant de l'employer.

---

(1) Journal *l'Institut*, tome XVI, page 248 (août 1848).

Nous avons calculé sa densité de vapeur avec les éléments suivants :

Température...............	12°,
Hauteur barométrique.......	760^{mm},
Excès de poids.............	302^{milligr},
Volume du ballon de porcelaine.	285^{cc},
Air resté..................	3^{cc},
Température...............	860°,
Densité observée...........	7,67.

Le sélénium bout à une température qui n'est pas de beaucoup inférieure au point d'ébullition du cadmium. Car dans le vase de verre où on le distille, il en reste toujours une quantité notable, à moins que l'on ne pousse la chaleur jusqu'à la fusion de la panse de la cornue.

Aussi ne faut-il pas s'étonner de ce que l'on déduise de l'expérience précédente la condensation suivante :

$$7,67 = \frac{4}{3}(40 \times 0,0692).$$

L'analogie du soufre et du sélénium faisait pressentir cette irrégularité, que les expériences qui vont suivre rendront encore plus évidente.

Nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer combien la simplicité des résultats de l'expérience est souvent une preuve insuffisante de l'exactitude des conclusions qu'on en tire. En effet, le nombre déduit de la formule $40 \times 0,0692$, en supposant Se = 1 vol, est 5,54, qui est en rapport très-simple avec la densité observée 7,67, et dont celle-ci représente les $\frac{4}{3}$; la densité 2,2 correspondant à 1 volume de vapeur de soufre est juste le $\frac{1}{3}$ de la densité trouvée par M. Dumas et Mitscherlich; enfin les nombres

$\frac{1}{3}$ et $\frac{4}{3}$ ont aussi un rapport très-simple entre eux. Tous ces rapprochements donnés par le hasard n'ont aujourd'hui aucune raison d'être.

§ VI. — Densité dans la vapeur de zinc.

L'emploi de la vapeur de zinc permet d'amener la température des ballons de porcelaine jusqu'au rouge vif. La distillation du zinc exige la surveillance constante du feu pour empêcher le refroidissement du fourneau dans les conditions de l'expérience telle que nous l'avons décrite. En brûlant du charbon de bois, il est manifeste qu'en dehors de la cucurbite la température n'est pas beaucoup plus élevée qu'à l'intérieur, ce qui est une garantie d'exactitude très-précieuse On s'en aperçoit facilement en comparant la couleur de l'appareil aux points chauffés directement et dans les parties du tube où s'effectue la condensation du métal, où la chaleur latente de condensation développe une chaleur rouge vif bien prononcée. Le seul inconvénient du zinc, c'est, nous l'avons dit, la détérioration des cucurbites et du tube de condensation; cependant elle ne marche pas assez vite pour que l'on ne puisse faire douze ou quinze déterminations dans le même appareil. Dans tout le cours de nos expériences, nous en avons détruit un; le second fonctionne encore. Nous recommandons aussi de renouveler souvent le zinc resté dans la cucurbite, parce que les impuretés s'y concentrent et qu'il s'allie toujours à un peu de fer.

On trouve très-souvent du zinc et même du cadmium condensé en petites masses polyédriques très-régulières surchargées de facettes très-réfléchissantes qui semblent circonscrites à une sphère. L'examen attentif de ces pseudo-cristaux prouve que ce sont des agglomérations de facettes appartenant à des groupements de cristaux sans régularité apparente.

Nous avons déterminé la dilatation de la porcelaine entre 0 et 1000 degrés (fusion de l'argent d'après M. Pouillet), au moyen d'un tube de porcelaine de Bayeux fermé à l'une de ses extrémités avec de la terre et sur lequel on avait tracé deux traits au burin. On chauffe ce tube au milieu des charbons, et au moment où un petit lingot d'argent, placé à côté de lui, entre en fusion, on écarte les charbons placés devant le tube et on vise, au moyen d'un cathétomètre, les deux traits. On a trouvé ainsi :

	mm	mm
Distance des deux traits à 0 degré.......	584,75	597,00
Distance des deux traits à 1000 degrés..	586,85	599,15
Allongement..............	2,10	2,15
Dilatation cubique..................	0,01077	0,01080
Coefficient de dilatation..............	0,0000108	

On voit qu'il est identique à celui qui avait été fixé déjà pour les distances de 0 à 860 degrés dans le cadmium bouillant.

1°. *Iode.*

Nous avons employé encore ici l'iode comme substance thermométrique et nous avons avec les éléments suivants calculé la température :

Température.............	10°,
Hauteur barométrique........	761mm,2,
Excès de poids.............	274milligr,
Volume du ballon de porcelaine.	277cc,8,
Air resté.................	3cc,
Densité adoptée.............	8,716,
Température déduite.........	1040°.

2°. *Air.*

Cette détermination nous a donné les résultats suivants :

Température	6°,
Hauteur barométrique	764^{mm},2,
Volume du ballon	289^{cc},
Air resté à 6 degrés	62^{cc},3,
Température déduite	1034°.

3°.

Comme vérification nous avons employé le sel ammoniac que nous avons purifié par distillation et qui nous a donné :

Température	25°,
Hauteur barométrique	764^{mm},4,
Diminution de poids	$255^{milligr}$,
Volume du ballon	295^{cc},
Air resté	10^{cc},5,
Température	1040°,
Densité observée	1.

On trouve

$$\frac{53,5 \times 0,0692}{4} = 0\ 93,$$

d'où l'on conclut qu'à la température de 1040 degrés le chlorhydrate d'ammoniaque représente 8 volumes de vapeur comme dans les expériences de M. Mitscherlich. La quantité d'air resté indique que la décomposition du sel sous la simple influence de la température, si elle a eu lieu, n'a pas porté sur l'ammoniaque.

4°. *Phosphore.*

La matière de ces expériences a été purifiée avec un soin extrême au moyen de plusieurs distillations, puis introduite dans nos appareils, après avoir traversé une longue colonne de chlorure de calcium fondu sur lequel elle se desséchait. Le phosphore liquide était aspiré dans nos bal-

lons, grâce à une diminution de pression du gaz azote pur qui les remplissait produite par l'échauffement et le refroidissement alternatif de leurs parois.

Il y a une cause d'erreur que nous n'avons pu éviter malgré les précautions nombreuses que nous avons prises. Le phosphore en sortant du ballon brûle à l'air, et l'acide phosphorique s'unit en partie à la porcelaine pour former un vernis qui s'incorpore avec sa substance et dont l'adhérence devient définitive à la température où on ferme le ballon. On prévient en partie cet inconvénient en entourant d'un tube, ou d'un petit chapeau de verre, l'extrémité du col; mais quand la température est à son maximum, on doit l'enlever pour l'empêcher de fondre, et le phosphore dont la vapeur se dilate, brûle alors librement à l'air. Un petit creuset de porcelaine qu'on met alors n'obvie pas entièrement à cet inconvénient. Malgré cette cause d'erreur, on obtient un nombre qui se rapproche suffisamment du chiffre théorique.

Température.................	25°,
Hauteur barométrique	764^{mm},
Excès de poids	$22^{millig r}$,
Volume du ballon............	280^{cc},
Air resté.....................	0,
Densité observée..............	4,5,
Densité calculée, Ph = 1 volume.	4,3.

On remarquera que la densité du phosphore représente 1 volume de vapeur comme l'oxygène avec lequel il n'a aucune analogie, au lieu de prendre la densité 2,15 qui correspond à Ph = 2 volumes, comme on aurait pu s'y attendre d'après les ressemblances si grandes que ce métalloïde possède avec l'azote. C'est, nous l'avouons, un désappointement auquel nous sommes bien obligés de nous soumettre, car la densité du phosphore restant constante entre des températures qui sont éloignées de 600 degrés, on est forcé

d'admettre que dans cet intervalle sa vapeur suit exactement la loi de dilatation des gaz. Cette anomalie est devenue encore plus frappante depuis les beaux travaux de MM. Cahours et Hofmann où l'on voit 1 équivalent de phosphore et, par conséquent, 1 volume de phosphore, remplacer partout, avec une admirable constance, 1 équivalent ou 2 volumes d'azote.

Cette dérogation aux lois de l'analogie nous a donné à réfléchir sur les déterminations relatives au soufre, en nous faisant craindre aussi que le soufre ne représentât 2 volumes comme l'hydrogène, au lieu de 1 seul volume comme l'oxygène, ce que nos premières expériences devaient nous faire admettre comme fort probable.

L'équivalent adopté pour le phosphore dans les calculs précédents est le nombre 31, fixé par les expériences de M. Schrotter et de M. Dumas.

5°. *Cadmium.*

Nous avons employé du cadmium très-beau purifié par précipitation et par sublimation et nous l'avons introduit sous forme de fils déliés, remplissant le ballon avec de l'azote sec et pur. Dans toutes nos expériences nous avons toujours, quand c'était nécessaire, remplacé l'air par l'azote et non pas par l'acide carbonique, à cause de l'action oxydante de ce dernier gaz d'abord, puis à cause de la différence qui existe entre la densité de l'acide carbonique et celle de l'air, ce qui peut nuire à l'exactitude des pesées, si le gaz n'est pas pur ou si l'appareil n'est pas exactement rempli. Au contraire, l'azote sec est toujours inactif, sa densité 0,972, à peine différente de celle de l'air, rend les erreurs de pesée insignifiantes, et quand on a du doute sur la nature du gaz renfermé dans le ballon et qu'on mesure après l'expérience (c'est l'air resté de nos tableaux), on peut indifféremment, dans le calcul, le considérer comme de l'air ou de l'azote, sans qu'il y ait d'erreur sensible. En

effet, la quantité d'*air resté* doit toujours être petite, si on veut que l'opération soit concluante et la différence de poids entre 1 litre d'air et 1 litre d'azote n'étant que de 30 milligrammes devient insensible pour 15 ou 20 centimètres cubes d'*air resté*, chiffres que nous n'atteignons jamais dans nos expériences.

La densité de vapeur du cadmium a été calculée avec les éléments suivants :

Température..................	23°,
Hauteur barométrique.........	765^{mm},
Diminution de poids............	$51^{milligr}$,
Volume du ballon.............	302^{cc},
Air resté......................	3^{cc},
Densité observée..............	3,94,
Densité calculée, Cd = 2 volumes..	3,87.

6°. *Sélénium.*

Le sélénium qui nous a servi aux expériences décrites plus haut a été recueilli, pendant qu'il sortait de nos ballons, dans un petit condenseur composé d'un tube de verre recourbé qui s'emboîte dans le col du ballon; on chauffait toute la partie verticale pour empêcher qu'il ne s'y condensât de notre précieuse matière et pour la forcer à couler dans la portion horizontale ou légèrement inclinée du tube de verre. Nous l'avons employé à nos déterminations dans la vapeur de zinc.

Voici les éléments de nos calculs à son sujet :

	I.	II.
Température..............	25°	12°
Hauteur barométrique......	$764,4^{mm}$	767^{mm}
Excès de poids..........	$154^{milligr}$	$129^{milligr}$
Volume du ballon.........	318^{cc}	287^{cc}
Air resté................	2^{cc}	1^{cc}
Température.............	1040°	1040°
Densité observée........	6,37	6,38

Cette densité est égale aux $\frac{7}{6}$ de la densité 5,54 qu'on peut calculer, en supposant que le sélénium représente 2 volumes. Elle a donc déjà beaucoup diminué par rapport à ce qu'elle était à 860 degrés. Il est probable qu'elle deviendrait constante à partir de 1150 ou de 1200 degrés, si elle ne doit représenter, en effet, qu'un volume comme l'oxygène, ce qui est probable. Nous sommes en ce moment-ci occupés à la suivre jusqu'à des températures encore plus élevées et nous espérons atteindre et dépasser le point à partir duquel son coefficient de dilatation cesse d'augmenter.

7°. *Soufre.*

Nos déterminations de soufre dans la vapeur de zinc ont été faites avec un grand soin, parce que nous comprenions l'intérêt qu'elles présentent à ces températures. Il s'agissait de prouver avec la plus grande précision que la densité est absolument invariable entre 860 et 1040 degrés, comme le faisaient pressentir les résultats annoncés par M. Bineau.

Voici nos expériences :

Température.........	10°	15°	10°
Hauteur barométrique.	769mm,5	760mm	769mm,4
Poids (diminution de).	—190millig	—176millig	—203millig
Volume du ballon.....	281cc	280cc	303cc,5
Air resté.............	3cc	6cc	3cc,5
Température.........	1040°	1040°	1040°
Densité observée......	2,21	2,30	2,20

La moyenne de ces nombres est 2,23, qui se rapproche beaucoup du nombre théorique 2,216 et qui est identique avec le nombre 2,23 obtenu à 860 degrés dans la vapeur du cadmium.

Nous pouvons donc conclure que les anomalies que présente le soufre sont du même ordre que celles dont M. Ca-

hours a si heureusement trouvé les effets sur l'acide acétique, et que l'équivalent (16) du soufre représente bien, comme l'équivalent (8) de l'oxygène, un seul volume de vapeur.

Observations sur une communication faite à l'Académie des Sciences par M. Bineau en date du 21 novembre 1859.

La rédaction de notre Mémoire était terminée à cette époque : nous n'avons voulu rien y changer; nous ajouterons seulement à ce propos les réflexions suivantes :

Le Mémoire qu'on vient de lire et que nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie le 8 août 1859, a été publié, en un court extrait, dans le *Compte rendu* de cette séance. Dans cet extrait, nous avons inséré la Note suivante tirée de notre Mémoire : « Nous lisons dans le *Traité de Chimie* » de M. Malaguti que M. Bineau a trouvé pour la densité » de vapeur du soufre à 1000 le nombre 2,218. Nous avons » cherché dans presque tous les recueils scientifiques et » dans ce livre lui-même la description des appareils et » des méthodes employés par M. Bineau, nous n'avons » rien trouvé nulle part. Nous regrettons donc sincèrement » de ne pouvoir parler ici d'un travail dont le nom de » l'auteur garantit l'exactitude, nous avons même supposé » que c'était par une interprétation de résultats numériques » obtenus à basse température que M. Bineau était » arrivé à ces nombres exacts de 1000 degrés et de 2,218. »

M. Bineau n'a fait aucune réponse à cette Note; il a préféré attendre plus de trois mois (voir à la séance du 21 novembre dernier dont nous venons de lire le compte rendu) pour exposer ses procédés sur lesquels nous demandons à nos lecteurs la permission de faire quelques observations. Nous parlerons de ces procédés avec connaissance de cause, pour les avoir pratiqués longtemps nous-mêmes,

dans l'espoir d'en tirer quelque conclusion raisonnable : si nous les avons abandonnés à la suite de nombreux essais, on va bientôt en comprendre la raison donnée déjà en substance dans notre Mémoire. Nous demanderons aux personnes que cette question intéresse, de vouloir bien nous suivre le Mémoire de M. Bineau à la main (1), nous éviterons ainsi des répétitions et des longueurs; en faisant observer d'ailleurs que nous tenons à discuter ici une question scientifique dans laquelle nous ferons intervenir le moins possible notre intérêt personnel dont nous comprenons le peu d'importance.

M. Bineau emploie dans ses cinq premières expériences (qui concernent le soufre) un tube de verre de 15 à 16 centimètres cubes; il en mesure le volume à la température ordinaire, y introduit du soufre, et l'enveloppe *d'un lut argileux*. Un ou deux autres tubes préparés de la même manière et contenant de l'air sont mis en même temps que le premier dans « un étui cylindrique en tôle, d'où ne sor- » tent que leurs prolongements effilés ; ils y étaient entou- » rés soit de sable, soit de coke en petits fragments, soit de » limaille de fer. » On chauffe l'appareil et on ferme au chalumeau la pointe des tubes, sans doute quand o*n croit* que la température est maximum, ce que M. Bineau ne dit pas.

Aux températures employées, M. Bineau reconnaît qu'il y avait *ramollissement* et même *affaissement* des tubes de verre. D'ailleurs « peu importait, d'après lui, qu'après la » fermeture ils se déformassent plus ou moins, pourvu qu'il » ne s'y fît pas de rupture et que la vapeur pût aller se » condenser à la pointe qui sortait du cylindre métallique. » Car c'était en détachant cette pointe et en la pesant suc- » cessivement d'abord avec le produit condensé, puis toute » seule, qu'il obtenait le poids du corps vaporisé. »

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLIX, page 799.

Dans nos expériences faites avec des tubes de verre ainsi préparés, et opérant dans la vapeur de chlorure de zinc (700 à 750 degrés environ), le verre était entièrement aplati, et nous avons renoncé à ce genre d'expérimentation, parce qu'il est absolument impossible de savoir quel peut être, au moment de son ramollissement, le volume d'un tel appareil. L'affaissement se prononce bien longtemps avant la fusion, tout aussi bien par le poids de l'enveloppe avant la fermeture du tube, qu'après la fermeture par la pression atmosphérique, et alors que deviennent le volume et les densités calculées avec ce volume supposé invariable? Ainsi il suffit d'admettre que dans l'expérience II l'affaissement du verre ait fait sortir 3 ou 4 centimètres cubes, ce qui est peu de chose, et échappe à toute observation, pour que l'erreur sur la détermination de la température dépasse 300 degrés.

Il faut bien qu'il en soit ainsi, car les calculs de M. Bineau l'amènent à des résultats inadmissibles, à des températures de 1162 degrés, par exemple, où le verre est aussi fluide que l'huile grasse. Cette température est, en effet, d'après M. Pouillet, celle à laquelle la fonte de fer la plus réfractaire devient liquide. C'est déjà presque le blanc. Nous devons dire, à la vérité, que nous ne sommes pas d'accord avec M. Bineau sur les bases du calcul au moyen duquel il a obtenu les nombres consignés dans son Mémoire : en effet, M. Bineau ne tient compte que de la dilatation du verre des parois, ce qui est insuffisant dès que la matière vitreuse devient un vernis liquide à la surface de l'enveloppe argileuse qui se contracte par la chaleur, au lieu de se dilater. Il y a là une cause d'erreur considérable qui doit exagérer les températures calculées, et qui, d'après nos expériences, n'est même pas susceptible d'une grossière estimation (1).

---

(1) Pour nos propres expériences, nous avons déterminé le coefficient de

Ces raisonnements et notre propre observation prouvent donc qu'il faut, à tout prix, contrairement à l'opinion de M. Bineau, éviter la déformation des vases, parce qu'on ne sait jamais quand et comment elle se fait, en d'autres termes, qu'il ne faut mesurer un gaz que dans des vases à parois inflexibles.

En admettant qu'avec le soufre il ne soit resté dans ces tubes aucune trace d'air (nous en avons toujours trouvé dans toutes nos expériences), pas même quelques centièmes de centimètre cube qui auraient déjà exercé une grande influence sur les résultats du calcul, on peut obtenir les densités de vapeur des cinq premières expériences de M. Bineau au moyen d'une formule très-simple que nous appliquons à l'expérience II qui a ici une très-grande importance :

$$D = \frac{9^{mg}}{3^{cc},25}\ 0,82.$$

D est la densité cherchée = 2,2; 9 milligrammes est la quantité de soufre trouvée dans la pointe de verre du tube à soufre; $3^{cc},25$ est le volume de l'air resté dans le thermomètre à air ramené au volume du tube à soufre; 0,82 est un nombre à très-peu près constant dans les conditions presque identiques de température ambiante et de pression des cinq premières expériences. On voit que la densité cherchée varie comme le numérateur de cette fraction, de sorte que, si l'opérateur, en cassant le tube, perdait 2 milligrammes de soufre, ou si cette quantité à peine visible était restée dans les parties de l'appareil où l'on suppose qu'elle n'est pas, la densité de vapeur calculée diminuerait de près du quart de sa valeur et deviendrait

---

contraction cubique du lut argileux, et nous l'avons trouvé variable entre des limites considérables selon sa nature ou sa consistance ; mais toujours supérieur au coefficient de dilatation du verre. En opérant à la fusion de l'argent (1000 degrés, M. Pouillet), il pouvait être soit 0,000046, soit 0,000144.

1,76. Comme dans les autres expériences, M. Bineau n'obtient que $10^{mg},5$, $12^{mg},5$, $19^{mg},5$ et 26 milligrammes, il est vraiment difficile de tirer de ces nombres des conséquences de quelque valeur.

Il est vrai que M. Bineau a prévu cette objection, en affirmant « qu'il ne lui était point nécessaire d'obtenir des résultats très-précis, qu'une approximation poussée seulement à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{5}$ près lui paraissait suffisante pour résoudre le point capital de la question de philosophie chimique qui l'occupait. » Ici encore nous sommes en complet désaccord avec M. Bineau, d'abord parce qu'une proposition capitale dans les sciences physiques ne peut être démontrée par des expériences dont on ne garantit pas l'exactitude; ensuite une considération bien plus sérieuse fera voir que la question n'est pas du tout résolue, même approximativement, par les résultats consignés (pages 803 et 804) dans le Mémoire de M. Bineau. On y voit, en effet, qu'en passant de 743 à 1082 degrés, la densité du soufre diminuerait de 2,8 à 2,1. M. Bineau peut-il nier, d'après ces chiffres, qu'en allant jusqu'à 1600 degrés, cette densité décroissant régulièrement (1) ne deviendrait pas égale à 1,1 ($0,0692 \times 16 = 1,1$) d'après laquelle le soufre représenterait 2 volumes de vapeur comme l'hydrogène. C'est la conclusion la plus naturelle (2) qui résulte des expériences de M. Bineau et

(1) Le nombre 2,2 (page 801, expérience II) écrit 2,3 par erreur à la page 803, contrarie cette régularité; c'est pour cela que nous l'avons calculé et discuté plus haut pour faire voir qu'il ne peut rien fournir à la discussion. D'ailleurs l'auteur lui-même n'en fait pas mention dans ses dernières conclusions.

(2) Voici en quels termes M. Bineau a énoncé cette proposition suscitée par les expériences de M. Cahours et qui est restée pendant onze ans sans recevoir aucune espèce de démonstration : « A une température de 1000 degrés, la densité de vapeur du soufre se réduit *environ* au tiers de ce qu'elle est vers 450 ou 500 degrés. Elle correspond alors au poids atomique généralement adopté pour ce corps simple. » Journal *l'Institut*, t. XVI, p. 246, août 1848). Jusqu'à l'époque de la publication de notre Mémoire rien de plus n'a paru sur cette question.

qui devrait être l'objet de nouvelles recherches, car elle amène à un résultat fort admissible en théorie.

Heureusement nous avons démontré par des expériences faciles à répéter, donnant des nombres suffisamment grands avec des vases parfaitement rigides, qu'entre des températures suffisamment éloignées (860 et 1040 degrés) bien fixes et bien déterminées (1), la densité de vapeur du soufre est rigoureusement invariable. Nous nous croyons donc aujourd'hui fondés à penser que nous avons les premiers dans notre Mémoire posé les conditions du problème concernant la vapeur de soufre et démontré que cette vapeur comme l'oxygène représente 1 volume de vapeur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'existence de l'hypoxanthine, de la xanthine et de la guanine dans l'organisme, et sur l'abondance de la leucine dans le pancréas; par M. Scherer (2).

L'oxyde xanthique de Marcet est contenu normalement dans la chair musculaire et dans le pancréas. La chair

(1) Quant à l'expérience rapportée par M. Bineau et dans laquelle il compare directement la densité de vapeur du soufre à celle du mercure, et qui est affectée des mêmes causes d'erreur que les premières, elle est fondée sur un principe que nous considérons comme nous appartenant et que nous avons publié trois mois au moins avant le Mémoire où l'on en fait l'application. Seulement M. Bineau a remplacé l'iode que nous avions employé par le mercure, et cette modification ne nous semble pas heureuse, puisque la vapeur de mercure est d'un quart environ moins dense que la vapeur d'iode.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXII, page 257 (nouvelle série, tome XXXVI); décembre 1859.

musculaire renferme, en outre, de l'hypoxanthine, substance identique avec la sarcine de M. Strecker, tandis que le pancréas contient, indépendamment de la xanthine, de la guanine, identique avec la substance extraite du guano.

1. *Examen de la chair de cheval.* — 40,3 kilogrammes de chair de cheval, débarrassée de graisse autant que possible et hachée, ont été macérés pendant vingt-quatre heures avec de l'eau distillée froide, puis exprimés. Cette chair a été introduite ensuite par petites portions dans de l'eau bouillante et enlevée au bout de quelques minutes avec une écumoire. Cette opération a eu pour but de compléter la dissolution de substances peu solubles telles que l'hypoxanthine, et d'un autre côté d'empêcher la dissolution de trop grandes quantités de gélatine.

L'extrait fait à froid a été coagulé par la chaleur, puis traité par l'eau de baryte aussi longtemps qu'il s'est formé un précipité. L'extrait obtenu a été précipité de même par l'eau de baryte ; puis les liqueurs ont été portées à l'ébullition, filtrées et évaporées à une douce chaleur. Abandonnées à elles-mêmes dans un endroit frais pendant huit jours, elles ont laissé déposer des cristaux de créatine. Les eaux mères concentrées au bain-marie ont laissé déposer à froid, au bout de huit jours, une petite quantité de cristaux de créatine, en même temps qu'une masse amorphe et pulvérulente, formée par de l'hypoxanthine et de l'oxyde xanthique. On a pu facilement séparer, par lévigation, les deux espèces de matière Les cristaux lourds de créatine tombent facilement au fond de l'eau. On a obtenu ainsi $5^{gr},860$ de créatine avec l'extrait préparé à froid et $9^{gr},820$ avec l'extrait fait à chaud. En tout les 40,3 kilogrammes de chair ont donné $15^{gr},68$ de créatine sèche, soit 0,0388 pour 100.

L'eau mère des cristaux de créatine et l'eau de lavage du dépôt amorphe et pulvérulent, mélange de xanthine et d'hypoxanthine, ont été réunies, étendues d'eau, et la solu-

tion, mélangée avec un excès d'acétate de cuivre, a été réduite aux deux tiers par l'évaporation. Le précipité assez abondant ainsi formé a été recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci passât incolore. Ce qui est resté sur le filtre a été dissous ensuite dans une grande quantité d'eau et d'acide chlorhydrique; la solution encore chaude a été décomposée par l'hydrogène sulfuré, portée à l'ébullition et filtrée bouillante.

Par la concentration, la liqueur faiblement colorée en jaune a pris une teinte foncée, et a laissé déposer peu à peu de petites croûtes cristallines brunâtres d'un corps difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique. On a séparé ces croûtes à plusieurs reprises, après avoir laissé refroidir la liqueur. Finalement on a évaporé celle-ci jusqu'en consistance sirupeuse et on a laissé refroidir. Elle s'est prise alors en une bouillie épaisse remplie d'aiguilles fortement colorées en brun.

Le dépôt amorphe et pulvérulent dont il a été question plus haut, traité par l'acétate de cuivre, s'est comporté exactement de la même manière.

A la bouillie épaisse et remplie de cristaux bruns, on a ajouté de l'acide chlorhydrique, puis on a chauffé doucement. Tout s'est dissous en une liqueur brune, sauf une petite quantité d'une matière qui se comportait comme les croûtes cristallines mentionnées plus haut. La solution chlorhydrique a été digérée avec du charbon animal jusqu'à ce qu'elle fût incolore, et évaporée de nouveau jusqu'à cristallisation. Ce traitement a été répété jusqu'à ce que la liqueur ne se colorât plus par l'évaporation. Les cristaux obtenus finalement, à l'état de pureté, étaient presque incolores, brillants, prismatiques; séparés de l'eau mère et lavés avec une petite quantité d'eau chargée d'acide chlorhydrique, ils sont devenus parfaitement incolores. Par la dessiccation ils ont pris quelquefois une teinte rougeâtre.

Mis en contact avec de l'eau, ils se transformaient en

peu de temps en une bouillie blanche, difficilement soluble à chaud, mais qui se dissolvait facilement par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. De cette solution chlorhydrique la combinaison primitive se séparait aisément.

Cette combinaison n'était autre chose que du chlorhydrate d'hypoxanthine.

Sa solution, décomposée par l'ammoniaque, donne un précipité pulvérulent soluble dans un excès d'ammoniaque. Elle se décompose en laissant dégager presque tout l'acide qu'elle renferme lorsqu'on l'évapore à plusieurs reprises, avec de l'eau, au bain-marie. Les dernières portions d'acide peuvent être enlevées facilement par l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate qu'on enlève, après évaporation à siccité, par un lavage avec une petite quantité d'eau.

Les 40 kilogrammes de chair de cheval mis en expérience ont fourni $5^{gr},694$ d'hypoxanthine, soit 0,0141 pour 100.

Cette quantité d'hypoxanthine a été dissoute de nouveau dans l'eau et l'acide chlorhydrique, et la solution, séparée d'une trace de la substance peu soluble dans cet acide, a été additionnée d'acide chlorhydrique et concentrée. Par une évaporation très-lente elle a donné de magnifiques prismes, parfaitement incolores, brillants, et dont quelques-uns étaient longs de plus de 1 centimètre. Ces cristaux étaient du chlorhydrate d'hypoxanthine et renfermaient

$$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}, HCl + 2HO.$$

En évaporant à plusieurs reprises, avec de l'eau, le chlorhydrate cristallisé pur et en le traitant avec de l'ammoniaque pour enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique, comme il a été dit plus haut, on obtient finalement, après quelques lavages à l'eau froide, l'hypoxanthine à l'état de pureté.

Elle constitue une poudre d'une blancheur éclatante. Une partie d'hypoxanthine exige, pour se dissoudre, de 83 à 134 parties d'eau bouillante et de 933 à 2905 parties d'eau froide. Sa solubilité est beaucoup augmentée par une trace d'acide chlorhydrique qu'elle retient quelquefois à l'état de sel basique.

La solution d'hypoxanthine, saturée à froid, ne donne pas de précipité à froid avec une solution d'acétate de cuivre; mais lorsqu'on chauffe la liqueur presque jusqu'à l'ébullition, la combinaison cuivrique s'en sépare sous forme de flocons verts amorphes. Ce précipité se dissout dans les acides acétique et chlorhydrique.

Les acétates de plomb neutre ou basique n'occasionnent que des troubles insignifiants dans la solution d'hypoxanthine; le sublimé y forme un précipité floconneux soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le nitrate d'argent précipite l'hypoxanthine complétement et en flocons blancs. Ce précipité, presque insoluble dans l'acide nitrique froid, se dissout dans l'acide bouillant et s'en dépose presque complétement par le refroidissement en jolies aiguilles microscopiques. Ce précipité ne se colore pas à la lumière.

Dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque, l'hypoxanthine se dissout abondamment, surtout à chaud.

Sa solution dans l'acide nitrique laisse déposer, par le refroidissement, d'épais cristaux prismatiques. Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphomolybdique à la solution nitrique renfermant un excès d'acide, il se forme un précipité jaune très-abondant. Celui-ci se dissout lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide nitrique et se dépose par le refroidissement de la solution sous la forme d'une poudre dense qui représente, sous le microscope, des cubes jaunes.

Lorsque l'*hypoxanthine parfaitement pure* est évaporée sur une lame de platine avec une petite quantité d'acide nitrique, il reste un résidu *blanc* ou à peine *jaunâtre*. Au

contact de la soude caustique, ce résidu devient *jaune-citron* ou *rouge pâle*, sans que cette coloration passe au pourpre lorsqu'on chauffe.

Ce n'est qu'à l'état de mélange avec l'oxyde xanthique que l'hypoxanthine donne un résidu jaune, se colorant au contact de la soude en *rouge intense*, et en *rouge violet* lorsqu'on chauffe.

A l'analyse l'hypoxanthine pure a donné des résultats conduisant à la formule

$$C^{10} H^4 Az^4 O^2.$$

Ce corps est par conséquent identique avec la substance que M. Strecker a décrite récemment sous le nom de sarcine (1).

Les cristaux brunâtres, peu solubles dans l'acide chlorhydrique et dont il a été question plus haut, étaient difficilement solubles dans l'eau froide ou chaude, mais se sont dissous complétement lorsqu'on les faisait bouillir avec l'acide chlorhydrique. La solution s'est décolorée complétement par le charbon animal. Par l'évaporation, elle s'est de nouveau colorée quelque peu; mais le résidu ayant été repris par l'acide chlorhydrique et par le charbon animal, on a obtenu par une nouvelle concentration des croûtes cristallines incolores, dont la quantité a augmenté peu à peu. Elles ont été lavées sur un filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'eau mère a été évaporée presque jusqu'à siccité, et le résidu a été traité de même par l'acide chlorhydrique étendu.

Le corps ainsi obtenu était du chlorhydrate d'oxyde xanthique. On l'a décomposé par l'ammoniaque, et, après avoir évaporé à siccité, on a enlevé le chlorhydrate d'ammoniaque par des lavages à l'eau. La xanthine est restée sous la forme d'une poudre parfaitement incolore et à peine solu-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 345.

ble dans l'eau froide. Les caractères suivants ne laissent aucun doute sur l'identité de cette poudre avec l'oxyde xanthique ou la xanthine.

Après une digestion de vingt-quatre heures, il a fallu 1650 d'eau à 15 degrés pour dissoudre 1 partie de la poudre blanche; le résidu ayant été digéré avec une nouvelle quantité d'eau, il en fallu 2901 parties; enfin, après un troisième traitement du résidu avec de l'eau à 45 degrés et une digestion à 12 degrés, du jour au lendemain 1 partie de ce nouveau résidu ne s'est dissoute que dans 9488 d'eau. Il semblerait, d'après cela, que la substance devient moins soluble à mesure que le traitement par l'eau se prolonge. Peut-être passe-t-elle à l'état cristallin, comme M. Strecker l'a observé pour l'acide paracholique.

D'après trois expériences, le corps obtenu exige, pour se dissoudre, 1147, 1154 et 1166 parties d'eau bouillante.

Dans l'acide chlorhydrique froid, il se dissout difficilement, mais n'y est point insoluble; la solution laisse déposer le chlorhydrate par l'évaporation.

Dans l'acide nitrique étendu il se dissout à chaud plus facilement que dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on évapore au bain-marie la solution nitrique, elle laisse déposer par le refroidissement des paillettes cristallines ou une poudre amorphe et blanche.

Lorsqu'à la solution nitrique renfermant un excès d'acide on ajoute du nitrate d'argent, il ne se forme de précipité ni à chaud ni à froid; cependant la liqueur se trouble par un repos prolongé ou lorsqu'on enlève par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide nitrique. L'acide phosphomolybdique forme dans la solution nitrique un abondant précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique moyennement concentré et bouillant.

Les alcalis caustiques, notamment l'*ammoniaque*, dissolvent beaucoup plus facilement la poudre blanche dont il s'agit; la solution ammoniacale laisse déposer par l'évapo-

ration une masse brillante d'un blanc jaunâtre, feuilletée, mais non cristallisée.

Lorsqu'on traite cette solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité blanc, floconneux, très-abondant; ce précipité se redissout dans l'ammoniaque.

Avec le nitrate d'argent, la solution ammoniacale donne un précipité abondant, floconneux, blanc-jaunâtre. Ce précipité, qui ne disparaît pas lorsqu'on fait bouillir la liqueur, se dissout dans l'acide nitrique étendu et bouillant et s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'une masse gélatineuse.

Dans la solution ammoniacale faible, l'*acétate de cuivre* forme, surtout à chaud, un précipité vert clair qui se dépose rapidement et qui apparaît sous le microscope en petites masses granuleuses. Dans un excès d'ammoniaque, ce précipité se dissout avec une couleur azurée.

Le sublimé corrosif donne un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique; le nitrate mercurique donne de même un précipité blanc floconneux, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique étendu et froid, soluble dans l'acide nitrique bouillant.

Dans la *potasse caustique* étendue, le corps se dissout abondamment, surtout à chaud, et est séparé en grande partie de cette solution par l'acide carbonique.

Soumise à l'analyse, la substance dont on vient de décrire les caractères a donné des nombres conduisant à la formule

$$C^{10} H^4 Az^4 O^4.$$

Ainsi sa composition et ses propriétés établissent également son identité avec l'oxyde xanthique de Marcet, la xanthine de MM. Wœhler et Liebig et le corps récemment préparé par M. Strecker avec la guanine (1).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 347.

2. *Traitement du pancréas.* — $11^{kilogr},2$ de pancréas, haché en menus morceaux, ont été soumis pendant cinq minutes à l'ébullition dans de l'eau bouillante, puis passés à travers un linge. Le résidu a été délayé de nouveau dans l'eau bouillante, puis exprimé. Les liqueurs filtrées ont été précipitées par l'eau de baryte et par l'acétate de cuivre, et le précipité cuivrique a été traité par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré selon le procédé qui a été décrit plus haut (p. 306) d'une manière détaillée. La solution chlorhydrique a laissé déposer des croûtes cristallines colorées en brun comme la solution correspondante obtenue avec le liquide musculaire. Mais, par une plus grande concentration, de longues aiguilles sont venues se mêler à ces croûtes cristallines. Ces cristaux prismatiques ressemblaient beaucoup au chlorhydrate d'hypoxanthine. Seulement, desséchés et mis en contact avec de l'eau, ils se sont montrés beaucoup moins solubles. D'un autre côté, lorsqu'on les traitait par l'ammoniaque et qu'on évaporait à siccité, il restait un résidu presque insoluble dans l'eau froide aussi bien que dans l'eau bouillante. Ce résidu se dissolvait beaucoup plus difficilement dans l'ammoniaque que l'hypoxanthine. Évaporé avec l'acide nitrique, il laissait comme la xanthine une tache jaune, laquelle, au contact de la soude, se colorait en jaune rougeâtre et non point en violet comme fait la xanthine. Ces cristaux se distinguaient d'ailleurs du chlorhydrate de xanthine par une plus grande solubilité dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

Par l'ensemble de ces caractères, le chlorhydrate qui vient d'être décrit s'est montré identique avec le *chlorhydrate de guanine* extrait du guano. Purifié par décoloration avec le charbon animal et par une nouvelle cristallisation, il a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

$$C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2},\ HCl.$$

La base de ce chlorhydrate a été mise en liberté en le traitant par l'ammoniaque, évaporant à siccité et épuisant le résidu par des lavages à l'eau bouillante.

On a ainsi obtenu une substance offrant la composition de la guanine pure, $C^{10} H^5 Az^5 O^2$.

Les croûtes cristallines colorées en brun, peu solubles dans l'acide chlorhydrique et qui s'étaient déposées avant et en même temps que le chlorhydrate de guanine, n'étaient autre chose que du chlorhydrate de xanthine. On en a extrait de la xanthine, dont on a pu reconnaître les propriétés et la composition. En somme, les $11^{kilogr},2$ de pancréas ont fourni $1^{gr},238$ de guanine pure, soit 0,01223 pour 100, et $1^{gr},681$ de xanthine, soit 0,01661 pour 100.

On n'a point réussi à extraire de l'hypoxanthine du pancréas. Cette substance paraît y être remplacée par de la guanine.

Revenons à la liqueur séparée par la filtration du précipité formé par l'acétate de cuivre et renfermant la guanine et la xanthine. Cette liqueur contenait encore des traces de ces substances qu'on a séparées à l'aide de l'acétate et du sous-acétate de plomb. Le cuivre et le plomb ayant été séparés par l'hydrogène sulfuré de la solution, celle-ci a été évaporée. On a pu en obtenir 180 grammes de leucine. D'après cela, 100 parties de pancréas ont donné 1,77 parties de leucine. On s'est assuré que cette quantité considérable de leucine est réellement contenue dans la glande fraîche et qu'elle n'est point le produit d'une décomposition putride déjà commencée.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

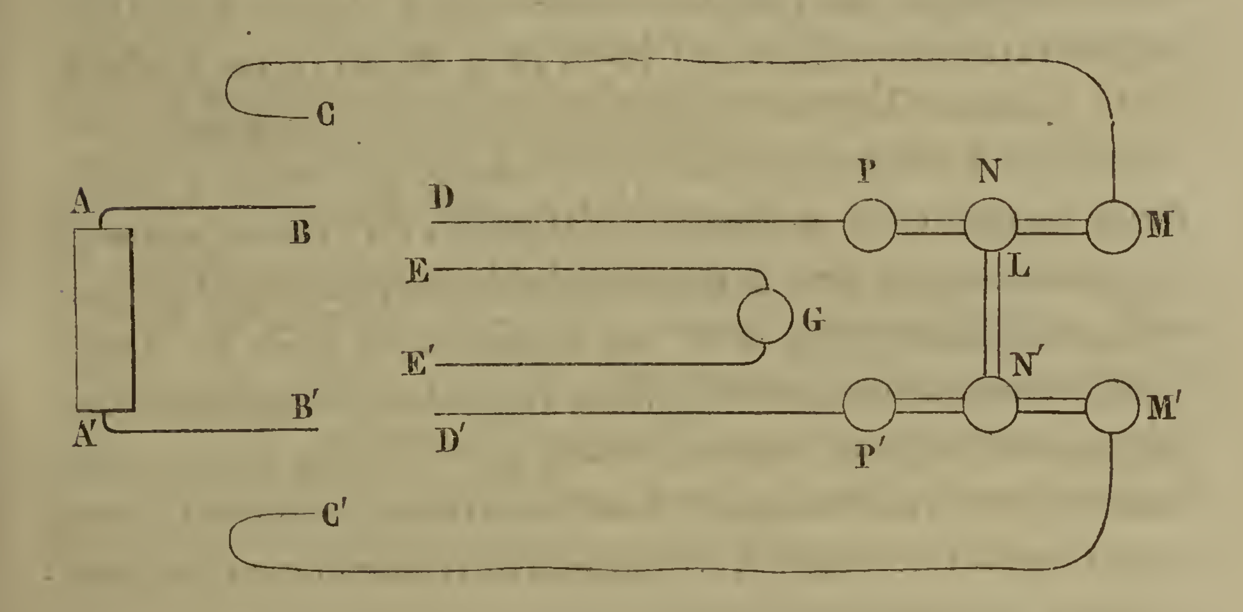
Mémoire sur la polarisation qui se produit à la surface de contact de deux électrolytes différents; par M. du Bois-Reymond (1).

Le passage d'un courant développe une force électromotrice secondaire à la surface de contact de deux électrolytes différents, tout aussi bien qu'à la surface de contact d'un électrolyte et d'un métal. Cette force électromotrice ne persiste qu'un temps très-court après que le courant principal a cessé d'agir; comme elle est d'ailleurs d'une extrême faiblesse et que les appareils où elle peut se développer ont nécessairement une résistance assez grande, il est indispensable de se servir d'une pile très-puissante pour la produire et d'un galvanomètre très-sensible pour la constater. M. du Bois-Reymond a fait usage d'une pile de trente éléments de Grove de petites dimensions (environ 40 millimètres de hauteur) et du galvanomètre à vingt-quatre mille tours qu'il avait fait construire pour ses recherches d'électrophysiologie. Il n'était pas moins nécessaire que l'appareil contenant les liquides expérimentés pût être mis rapidement, et à volonté, en communication soit avec la pile, soit avec le galvanomètre, et que dans cette

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; année 1856, page 395.

opération on n'introduisît pas dans les liquides de lames métalliques capables de développer des courants.

Ces diverses conditions se trouvent satisfaites dans la disposition expérimentale représentée par la figure ci-contre. Aux deux pôles de la pile AA′ étaient fixés deux fils AB, A′B′ dont les extrémités B et B′ reposaient sur un commutateur qui n'est pas représenté sur la figure, mais dont l'arrangement sera suffisamment expliqué par la description de ses usages.



Dans une première position il faisait communiquer les extrémités B et B′ des fils polaires avec les extrémités C et C′ d'un circuit composé de deux fils métalliques CM, C′M′, deux vases M et M′, remplis d'une dissolution de sulfate de cuivre, deux tubes MN et M′N′ en forme de siphons à branches égales et remplis d'une dissolution de sulfate de cuivre, deux nouveaux vases N et N′ contenant une dissolution concentrée de sel marin, et enfin un siphon à branches égales NLN′, établissant la communication entre les vases N et N′ et rempli de divers liquides dans les diverses expériences. Dans la seconde position du commutateur, il n'y avait plus de communication conductrice entre les extrémités B et C, B′ et C′, mais il s'en établissait une entre

le circuit EGE′ où se trouvait placé le galvanomètre G et les fils métalliques DP, D′P′, qui étaient eux-mêmes en rapport avec le liquide que traversait le courant principal durant la première partie de l'expérience. Ces fils ne se rendaient pas d'ailleurs directement aux vases N et N′, mais à deux vases auxiliaires P et P′ qui contenaient la dissolution de sel marin déjà mentionnée, et qui communiquaient avec les vases N et N′ par l'intermédiaire de siphons à branches égales remplis de la même dissolution. Les fils CM, C′M′ se terminaient par des plaques de cuivre qui plongeaient dans la dissolution de sulfate des vases M et M′, de façon à éviter toute polarisation des électrodes métalliques. C'étaient, au contraire, des lames de platine qui plongeaient dans P et P′. Pour empêcher le mélange des liquides de diverse nature, les extrémités du tube L étaient effilées en tube capillaire, et celles des tubes MN, M′N′ qui plongeaient dans les vases N et N′ étaient fermées avec de la vessie (1). Enfin toutes les parties de l'appareil étaient isolées avec le plus grand soin. Un mouvement d'horlogerie faisait marcher le commutateur et permettait de régler à volonté la durée de la communication des liquides avec la pile.

M. du Bois-Reymond a d'abord constaté que lorsque le tube L contenait la même dissolution que les vases N, N′, P, P′, et les tubes qui les réunissaient le passage du courant ne développait pas la moindre polarisation dans l'appareil. Mais si le tube contenait de l'acide sulfurique,

---

(1) Lorsque le liquide contenu dans le tube L était peu conducteur, il n'aurait pas été possible d'effiler les extrémités du tube sans augmenter outre mesure la résistance de l'appareil. On en fermait alors les extrémités avec des morceaux de papier qu'on enlevait lorsque le tube avait été mis en place à cheval sur les vases N et N′ ; on avait soin de plus que la densité du liquide contenu dans le tube fût inférieure à celle de la dissolution de sel marin. L'usage de diaphragmes de papier ou de vessie aurait introduit dans l'expérience une cause perturbatrice qu'on apprendra à connaître dans le Mémoire suivant de M. du Bois-Reymond.

de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque ou une dissolution de nitre, il observait après le passage du courant un courant secondaire dont la durée n'excédait pas quelques secondes et dont le direction était contraire à celle du courant principal. Tout se passait donc comme dans le phénomène ordinaire de la polarisation des électrodes métalliques. Mais si les liquides précédents étaient remplacés par de l'eau distillée, de l'eau de source ordinaire, de la potasse ou de l'albumine, le courant secondaire avait la même direction que le courant principal. M. du Bois-Reymond exprime ces résultats en disant que la polarisation était *négative* dans le premier cas et *positive* dans le second.

Ces phénomènes sont très-probablement dus aux modifications de la constitution chimique qui surviennent dans les couches extrêmes des liquides en contact par suite du passage du courant. Toutefois, on ne peut ainsi se rendre exactement compte que des phénomènes de la polarisation négative. Ce sont les seuls en effet qu'on puisse imiter par des arrangements de liquides qui reproduisent d'eux-mêmes les arrangements qui, dans les expériences précédentes, résultent du passage du courant. Le mécanisme des phénomènes de la polarisation positive reste donc indéterminé, et comme dans ces recherches M. du Bois-Reymond se proposait surtout d'étudier une cause perturbatrice qui peut jouer un rôle dans les expériences d'électrophysiologie, il en a laissé la théorie dans cet état d'imperfection.

Mémoire sur la polarisation intérieure des conducteurs imparfaits imprégnés de liquides décomposables; par M. du Bois-Reymond (1).

On peut simplifier la disposition des expériences décrites au Mémoire précédent en substituant aux tubes recourbés remplis de liquides ce que M. du Bois-Reymond appelle des *coussinets conducteurs*, c'est-à-dire des systèmes d'un grand nombre de bandes rectangulaires de papier à filtrer, superposées et imbibées de liquides conducteurs. Deux de ces coussinets imbibés de sulfate de cuivre plongent dans les vases M et M′ et remplacent les tubes MN′, M′N; deux autres, imbibés d'eau salée, plongent dans les vases P et P′, et remplacent les tubes NP, N′P′, les vases N et N′ sont eux-mêmes remplacés par des coussinets imbibés d'eau salée, et enfin on pose sur ces derniers un coussinet imbibé du liquide que l'on veut soumettre à l'expérience. Si ce liquide est bon conducteur, les phénomènes ne diffèrent en rien d'essentiel de ceux qui ont été décrits au précédent Mémoire. On peut même employer avec avantage cette forme de l'expérience pour démontrer que la force électromotrice secondaire développée par le passage du courant réside uniquement aux surfaces de contact des liquides de nature différente. Il suffit d'enlever les feuillets des coussinets par lesquels le contact avait lieu pour faire disparaître toute polarisation. Mais si le liquide dont les coussinets sont imbibés est faiblement conducteur, il apparaît de nouveaux phénomènes, tout aussi dignes d'attention que les précédents.

Soit, par exemple, le coussinet qui remplace le tube L et qu'on peut appeler le *coussinet transversal*, imprégné d'eau distillée. Au lieu d'observer simplement une polarisation positive comme dans les expériences décrites au Mé-

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; année 1856, page 450.

moire précédent, on a d'abord une polarisation négative qui ne dure que très-peu d'instants et qui est ensuite remplacée par une polarisation positive plus intense et plus durable. Si on laisse écouler un certain intervalle entre l'interruption du courant principal et l'observation des phénomènes, la polarisation négative disparaît et on ne constate qu'une polarisation positive. Si l'on augmente la durée de l'action du courant principal, ou si l'on ne donne qu'une très-petite longueur au coussinet transversal, la polarisation négative disparaît encore. C'est au contraire la polarisation positive qui disparaît et la polarisation négative qui persiste seule si l'on donne une grande longueur au coussinet transversal. Il semble donc qu'il y ait deux forces électromotrices secondaires en action : l'une qui est la force positive étudiée dans le précédent Mémoire et qui réside uniquement dans les surfaces de contact, l'autre qui paraît d'autant plus considérable, que les dimensions du conducteur humide sont plus considérables et qui réside par conséquent dans la masse même du corps. De là l'expression de *polarisation intérieure* par laquelle la désigne M. du Bois-Reymond. On peut d'ailleurs isoler cette polarisation intérieure en imprégnant d'eau distillée les coussinets qui tiennent lieu des vases N et N'. La polarisation produite à la surface de l'eau distillée et du sel marin disparaît, et il ne reste que la polarisation intérieure. Si dans cette expérience on substitue à l'eau un liquide très-conducteur, tout phénomène de polarisation disparaît.

L'eau distillée n'est cependant pas le seul liquide qui puisse servir à développer la polarisation intérieure. L'eau de source ordinaire, le blanc d'œufs, l'ammoniaque, l'acide acétique conviennent également. Le sulfate de cuivre en donne même des traces sensibles. Aucun de ces liquides, d'ailleurs, quand il est enfermé dans un tube de verre ne donne par lui-même les moindres traces d'un phénomène

analogue à la polarisation intérieure. La présence d'un corps poreux est absolument nécessaire.

Sans appartenir à la totalité des corps poreux, la capacité de développer les phénomènes de la polarisation intérieure doit être regardée comme une propriété très-générale de ces corps. Parmi *les corps poreux de nature inorganique* on peut citer la craie, la pierre calcaire, le grès, le schiste argileux, le trachyte, la pierre ponce, l'hydrophane, le plâtre durci, l'argile cuite, l'argile plastique et leurs analogues. L'argile plastique donne des résultats assez curieux; employée sèche, elle ne donne qu'une faible polarisation intérieure; délayée dans huit fois son poids d'eau et réduite en une bouillie dont on remplit une auge de gutta-percha, elle n'en donne aucune trace; mélangée avec la quantité d'eau nécessaire pour la rendre tout à fait plastique, elle donne des phénomènes d'une remarquable intensité. L'asbeste, le sable quartzeux pur, la magnésie calcinée, les fleurs de soufre ne donnent, même avec l'eau distillée, aucune trace de polarisation intérieure. Pour expérimenter sur les substances pulvérulentes, M. du Bois-Reymond en remplissait une sorte d'auge en gutta-percha ayant la forme d'un H; les traits parallèles de l'H fonctionnaient comme les coussinets auxiliaires des expériences décrites plus haut et le trait transverse comme le coussinet transversal.

Parmi *les corps d'origine organique mais non organisés*, l'albumine et la fibrine coagulées, et le savon, sont aptes à développer les phénomènes de la polarisation intérieure; le savon se comporte avec l'eau exactement comme l'argile. Le sang caillé, la colle forte solide, les cordes de soie, le fromage de Gruyère, le sucre de canne cristallisé ne donnent aucun effet.

Tous les *tissus végétaux* sont très-propres à la manifestation du phénomène. Leur aptitude est si marquée, qu'elle peut servir à manifester la présence du coton dans une

étoffe de soie. Le périsperme des graines de *Bertholletia excelsa* est la seule exception que M. du Bois-Reymond ait rencontrée.

La plupart des *tissus animaux* présentent également les phénomènes de la polarisation intérieure. On comprend de quelle importance doit être la connaissance complète de ces phénomènes pour les recherches d'électrophysiologie. M. du Bois-Reymond a réservé pour une communication spéciale l'étude de la polarisation intérieure du tissu musculaire et du tissu nerveux.

L'élévation de température diminue la polarisation intérieure et exerce par conséquent sur ce phénomène la même influence que sur la polarisation ordinaire produite aux surfaces de contact des électrolytes et des métaux.

Il n'est pas bien difficile de se rendre compte de ces phénomènes en apparence si compliqués. Il suffit d'avoir égard au faible pouvoir conducteur que possèdent à l'état sec les substances qui peuvent, à l'état humide, acquérir une polarisation intérieure sous l'influence d'un courant. Quelque faible que soit ce pouvoir conducteur, il en résulte que dans chaque tranche du corps poreux le courant se partage entre les particules solides et le liquide qui les imprègne; comme d'ailleurs dans deux tranches consécutives les particules solides ne se correspondent pas exactement, on doit admettre que la fraction du courant qui dans une tranche donnée est transmise par les particules solides, est dans la tranche suivante en partie transmise par le liquide et *vice versâ*. Le courant passe donc alternativement un très-grand nombre de fois du conducteur solide dans le conducteur liquide, et du conducteur liquide dans le conducteur solide. Mais ce passage ne peut avoir lieu sans le développement d'une polarisation entièrement identique à la polarisation ordinaire des électrodes. De là les phénomènes observés. Leur extrême faiblesse tient à la petitesse de la frac-

tion du courant qu'on peut regarder comme transmise par les particules solides en vertu de leur faible conductibilité. On comprend même que si le liquide est trop bon conducteur, cette fraction puisse devenir absolument négligeable, ainsi que l'expérience l'a constaté. L'influence de la longueur du trajet du courant dans le corps poreux n'est pas moins évidente. Enfin on conçoit aussi que la proportion relative du liquide et du solide influe sur la grandeur des phénomènes, ainsi qu'on l'a vu dans le cas du savon et de l'argile (1).

---

(1) Dans une communication ultérieure à l'Académie de Berlin, M. du Bois-Reymond a développé les conséquences numériques de ces principes et décrit quelques expériences qui les vérifient. Nous nous contenterons de renvoyer au Mémoire original qui est inséré dans les *Monatsberichte* pour l'année 1859, page 68. (V.)

MÉMOIRE SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE;

Par M. L. PASTEUR.

INTRODUCTION.

J'appelle *fermentation alcoolique* la fermentation qu'éprouve le sucre sous l'influence du ferment qui porte le nom de *levûre de bière.*

C'est la fermentation qui donne le vin et toutes les boissons alcooliques. C'est elle également qui a servi de type à une multitude de phénomènes analogues que l'on désigne, suivant un usage général, par le mot générique de *fermentation* suivi de la dénomination de l'un des produits essentiels du phénomène particulier que l'on envisage.

De cette convention relative à la nomenclature adoptée, il résulte que l'expression de *fermentation alcoolique* ne peut pas désigner tout phénomène de fermentation où il se produirait de l'alcool; car il peut y en avoir de diverses sortes ayant ce caractère commun.

Si l'on ne s'entendait à l'avance sur celui de ces phénomènes fort distincts qui devra porter à l'exclusion des autres le nom de *fermentation alcoolique*, on donnerait lieu inévitablement à une confusion de langage qui passerait bien vite des mots aux idées, et jetterait le trouble dans des études déjà par elles-mêmes assez obscures pour que l'on évite avec des soins scrupuleux une complication artificielle.

Toute hésitation sur les mots *fermentation alcoolique* et leur véritable sens m'a d'ailleurs paru impossible, puisqu'ils ont été appliqués par Lavoisier, Gay-Lussac et Thenard à la fermentation du sucre par la levûre de bière. Il

y aurait danger sans profit à ne pas suivre l'exemple de ces maîtres illustres qui ont fondé nos premières connaissances sur ce sujet (1).

Dans la première partie de mon travail, j'étudie ce que devient le sucre par la fermentation alcoolique, et dans la deuxième je m'occupe plus spécialement du ferment, de sa nature et des transformations qu'il éprouve. Afin de mieux marquer le progrès dû à mes recherches, j'ai fait précéder chaque partie d'un résumé historique de l'état de la science à l'époque où j'ai commencé à m'occuper de la fermentation alcoolique.

PREMIÈRE PARTIE.

CE QUE DEVIENT LE SUCRE DANS LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

§ I. — *Historique de l'état actuel de la science sur les produits de la fermentation alcoolique.*

Lavoisier exposa le premier les vues les plus judicieuses sur les produits de la fermentation alcoolique. Le Mémoire inséré dans ses *Éléments de Chimie* sur cet objet est singulièrement curieux. Défectueux à l'excès dans les déterminations numériques, il est admirable si on le considère au point de vue des idées générales et philosophiques. C'est là qu'on trouve ces belles paroles : « Rien ne se crée ni dans » les opérations de l'art ni dans celles de la nature, et

---

(1) M. Berthelot a appliqué la dénomination de *fermentation alcoolique* à des phénomènes qui, selon moi, appartiennent tous sans exception à la fermentation lactique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 322; 1852.)

N. B. Il y aurait avantage à remplacer les expressions *levûre de bière* par celles de *levûre alcoolique*. Le mot *bière* y rappelle une origine trop particulière. On dirait avec plus de convenance *levûre alcoolique de la bière*, *levûre alcoolique de raisin*, *levûre alcoolique de betterave*......., pour désigner la levûre propre à la fermentation alcoolique, selon qu'elle aurait pour origine l'orge, le raisin, la betterave.

» l'on peut poser ce principe, que dans toute opération il » y a une égale quantité de matière avant et après l'opéra- » tion, que la qualité et la quantité des principes est la » même et qu'il n'y a que des changements, des modifi- » cations. C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de » faire des expériences en chimie. »

Quoi qu'il en soit, les opérations que rapporte Lavoisier ne confirment ses vues préconçues que par suite de compensations d'erreurs considérables. Sans entrer dans les détails, je me contenterai de dire que Lavoisier part de la composition du sucre suivante (1) :

Hydrogène..............	8	
Oxygène...............	64	100
Carbone................	28	

où le carbone est en erreur de 14 pour 100. Quelques pages plus loin, Lavoisier donne un tableau complet de ses résultats numériques, dans lequel on trouve, comme il le fait remarquer, que la somme des poids de l'alcool et de l'acide carbonique produits pendant la fermentation est à très-peu près égale au poids du sucre qui a fermenté, et que l'équation se vérifie pour chacun des éléments séparés. L'erreur en moins sur l'acide carbonique est très-grande et elle est compensée par une erreur en plus et équivalente pour l'alcool.

Mais, quoi qu'il en soit et dans la limite d'exactitude des analyses de l'époque sur ces matières, tous les chimistes contemporains de Lavoisier devaient penser que le sucre, sous l'influence de la levûre de la bière, se dédoublait en alcool et en acide carbonique.

Lavoisier résume ainsi les conclusions de ses recherches :

« Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc

(1) LAVOISIER, *Eléments de Chimie*, tome I, page 139, 2e édition.

» à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde;
» à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour en former
» de l'acide carbonique; à désoxygéner l'autre en faveur
» de la première pour en former une substance combusti-
» ble qui est l'alcool; en sorte que s'il était possible de
» recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide car-
» bonique, on reformerait du sucre. »

Vingt années plus tard, les analyses de Gay-Lussac et Thenard et celles de de Saussure fixèrent définitivement la composition du sucre et de l'alcool. Si les conclusions du travail de Lavoisier n'avaient pu concorder avec ces nouvelles analyses, nul doute qu'elles eussent été révisées par l'expérience et que l'on eût été frappé davantage de la grande inexactitude des mesures de Lavoisier; mais bien au contraire il devint alors facile de faire voir théoriquement qu'en ajoutant de l'alcool et de l'acide carbonique on pouvait reproduire la composition du sucre (1).

C'est ce que Gay-Lussac fit bientôt remarquer.

Dans une lettre à M. Clément, insérée dans les *Annales*

---

(1) Il se passa alors quelque chose de singulier en ce qui concerne les résultats du travail de Lavoisier. On s'efforça de mettre en rapport les données de ses expériences avec les nombres théoriques de la lettre de Gay-Lussac, et l'on profita dans ce but d'une omission de son Mémoire relative à la densité de l'alcool qui figure au tableau résumé de ses résultats. *Voir* à ce sujet l'article FERMENTATION dans le *Dictionnaire de Chimie* de Ure, traduit par Riffaut, 1823. Le poids de l'alcool trouvé par Lavoisier étant trop élevé, il était facile, en le supposant mêlé d'eau dans une certaine proportion, de retomber sur les chiffres de Gay-Lussac; mais on aurait dû remarquer que cette modification au poids de l'un des deux produits obtenus par Lavoisier dans la fermentation mettait en défaut l'équation même par laquelle cet illustre chimiste avait représenté le phénomène. Je n'aurais pas de peine à croire que Lavoisier ne connaissait pas l'alcool absolu d'aujourd'hui, mais c'est bien avec les nombres tels qu'il les donne que la somme des poids de l'acide carbonique et de l'alcool reproduisait le poids du sucre fermenté, et toucher à l'un des termes de l'équation, c'était nier implicitement son exactitude et la mettre par un autre côté en désaccord avec la théorie de Gay-Lussac.

de Chimie pour 1815, Gay-Lussac, après avoir discuté les analyses récentes sur le gaz oléfiant, l'alcool, l'éther et le sucre, arrive à cette déduction théorique :

« Si l'on suppose maintenant que les produits que four-
» nit le ferment puissent être négligés relativement à l'al-
» cool et à l'acide carbonique qui sont les seuls résultats
» sensibles de la fermentation, on trouvera qu'étant données
» 100 parties de sucre, il s'en convertit pendant la fermen-
» tation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique (1). »

Ces quelques lignes de Gay-Lussac fixèrent l'opinion des chimistes. Néanmoins il s'y cache une erreur qui fut très-judicieusement mise en lumière par MM. Dumas et Boullay en 1828. Ces habiles chimistes firent voir que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres de formule

$$C^{12}H^{12}O^{12},$$

tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. De là cette conséquence très-bien indiquée par MM. Dumas et Boullay que le sucre de canne ne peut fermenter sans assimiler les éléments d'une molécule d'eau (2). Deux années après, M. Dubrunfaut alla plus loin, et reconnut expérimen-

(1) Gay-Lussac, *Annales de Chimie*, tome XCV, page 318. *Voir* à la page 317, ligne 5, comment Gay-Lussac introduit à son insu par une hypothèse toute gratuite l'erreur qui fut relevée plus tard par MM. Dumas et Boullay. Après avoir rappelé les résultats de l'excellente analyse du sucre de canne qu'il avait faite antérieurement avec M. Thenard, Gay-Lussac les modifie sans raison de 2 à 3 pour 100, et il trouve alors que le sucre de canne est formé de 6 volumes de vapeur de carbone contre 6 de vapeur d'eau, tandis que l'analyse exacte donnait 6 volumes de vapeur de carbone contre 5 ½ de vapeur d'eau. C'est ainsi que dans les sciences d'observation les meilleurs esprits peuvent être conduits à des résultats erronés par la séduction d'une simplicité plus apparente que réelle.

(2) Dumas et Boulay, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVII, page 45 ; 1828. « La théorie de la fermentation établie par Gay-Lussac laisse
» donc quelque chose à souhaiter ; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on sub-

talement que le sucre de canne avant de fermenter se transformait en sucre incristallisable.

Quoi qu'il en soit, il est facile de reconnaître par la lecture des ouvrages contemporains qu'à dater de la lettre de Gay-Lussac il n'y eut plus de doutes dans les esprits; et, lorsque l'usage des formules chimiques se fut définitivement introduit dans la science, chacun exprima la fermentation alcoolique des sucres sous l'influence de la levûre de bière par l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2.$$

Mais qu'on le remarque bien, Gay-Lussac n'a pas fait d'expériences; et en tout ceci ce que je vois de plus réel est l'illusion produite par l'équation possible entre le sucre d'une part, l'alcool et l'acide carbonique de l'autre.

Je tenais à montrer par ces détails historiques que l'étude de la fermentation alcoolique, malgré l'importance du sujet, n'avait pas encore été établie sur une base scientifique assurée et que l'équation généralement admise n'était que l'expression d'une théorie qui n'avait pour appui aucune mesure précise.

Le travail de Lavoisier renferme un résultat précieux sur la formation d'une petite quantité d'un acide organique pendant la fermentation alcoolique, fait confirmé par M. Thenard et par tous les observateurs qui se sont occupés de cette fermentation. La nature de cet acide est mal connue. Lavoisier dit que c'est de l'acide acétique, et les auteurs modernes affirment que c'est de l'acide lactique. Sur ce

---

» stitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le » plus parfait se rétablit alors entre la théorie et l'expérience..... »

« Les sucres de raisin et d'amidon paraissent différer surtout du sucre de » canne en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement » les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool... »

point on ne rencontre encore dans les ouvrages aucun travail suivi. L'assertion relative à l'acide lactique s'est probablement introduite dans la science lorsque l'on apprit que M. Dubrunfaut avait obtenu beaucoup d'acide lactique dans certaines fermentations alcooliques (1). Les propositions suivantes résument donc les connaissances actuelles sur les produits de transformation du sucre dans la fermentation alcoolique :

1°. Le sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, après s'être modifié en sucre des fruits acides, de composition $C^{12}H^{12}O^{12}$, fermente et se dédouble en alcool et en acide carbonique. La somme des poids de l'alcool et de l'acide carbonique représente à peu de chose près le poids du sucre (2).

---

(1) Voici comment s'exprime cet habile chimiste industriel dans une Notice historique sur la distillation de la betterave, imprimée en 1856 : « Dans » nos travaux de distillation de fécules, à Versailles, de 1831 à 1835, nous » faisions rentrer indéfiniment les vinasses en fermentation, faute d'eau, et » nous les saturions préalablement avec de la craie. Ces vinasses, après un » certain temps, avaient acquis une densité de 12 à 14 degrés Baumé. » Etonné d'un pareil fait, nous en fîmes concentrer quelques milliers de » litres à consistance sirupeuse et nous en déposâmes le produit dans de » grandes formes à sucre. Nous ne fûmes pas peu surpris d'y trouver, quel- » ques jours après, une abondante cristallisation qui se présentait avec » l'aspect du glucose mamelonné de raisin, et qui n'était autre chose que » du lactate de chaux. En répétant les expériences de Vauquelin sur les » eaux sûres des amidonniers, nous reconnûmes à la même époque que » l'acide libre de ces eaux était en très-grande partie de l'acide lactique. » Jusqu'en 1841 ou 1842 nous avons été en possession presque exclusive de » livrer aux pharmaciens le lactate de chaux utile à leurs besoins. »

(2) La transformation du sucre de canne en sucre incristallisable par la fermentation a été découverte vers 1830 par M. Dubrunfaut. En 1828 MM. Dumas et Boullay avaient montré qu'il n'était pas possible que le sucre de canne fermentât sans assimiler les éléments de 1 équivalent d'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 45). C'est M. Persoz qui le premier a observé que le sucre incristallisable de la fermentation déviait à gauche et se trouvait ainsi analogue au sucre de raisin non solidifié. A la même époque M. Biot découvrit l'inversion du sucre de canne par les acides (*Nouvelles Annales du Muséum d'histoire naturelle*, tome II; 1833; *Comptes rendus*, tome XVII, page 755; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVIII, page 102.)

2°. Une très-petite quantité de sucre se transforme isomériquement en acide lactique de même composition que le sucre.

Je montrerai tout à l'heure que la première proposition n'est jamais exacte, quelle n'est qu'une approximation assez grossière de la vérité ; et quant à la seconde, elle est tout à fait erronée en ce qui touche à la nature de l'acide de la fermentation, lequel n'est dans aucun cas de l'acide lactique, à moins que la fermentation ne se complique fortuitement d'une fermentation tout autre, la fermentation lactique.

Je vais maintenant exposer successivement avec tous les détails convenables les résultats nouveaux de mes recherches.

Je les présente avec confiance aux chimistes, parce que j'ai donné à leur étude des soins minutieux et surtout qu'ayant répété nombre de fois mes expériences dans des conditions variées, je crois être arrivé à faire la part des lois générales des phénomènes en les dégageant des complications accidentelles qui ont jeté beaucoup d'obscurité dans l'histoire de la fermentation alcoolique (1).

§ II. — *La glycérine et l'acide succinique sont des produits de la fermentation alcoolique* (2). *Leur séparation et leur dosage.*

On peut par des moyens très-divers mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation.

(1) Ces recherches ont duré trois années, sans interruption, de 1856 à 1859.

(2) J'ai découvert la présence de l'acide succinique parmi les produits de la fermentation alcoolique au commencement de l'année 1857. J'ai communiqué ce fait peu de temps après à la Société des Sciences de Lille, notamment dans les séances du 16 avril et du 1er mai 1857, et à l'Académie des Sciences dans sa séance du 25 janvier 1858. Quant à la glycérine, je ne l'ai reconnue dans les produits de la fermentation qu'au commencement de l'année 1858. La première annonce que j'en ai faite à l'Académie des Sciences est à la date du mois de mai 1858. (*Comptes rendus,* tome XLVI, page 179 et page 857.)

L'un des plus simples consiste à évaporer le liquide fermenté après l'avoir filtré pour séparer la levûre. Le résidu est traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonne ensuite dans un verre à une évaporation spontanée. Le lendemain, toutes les parois sont couvertes de cristaux d'acide succinique (1). Au fond se trouve un sirop rempli de pareils cristaux et formé à peu près exclusivement par de la glycérine saturée d'acide succinique. L'éther dissout toujours partiellement la glycérine dans ces conditions.

Ce procédé, qui ne conviendrait pas pour extraire et doser l'acide succinique, peut très-bien servir à le mettre en évidence dans tous les liquides fermentés, quelles que soient leur nature et leur origine.

Quant à la glycérine, on opère à peu près comme il vient d'être dit; seulement, au lieu de reprendre le résidu de l'évaporation du liquide fermenté par l'éther, on se sert d'éther mêlé d'alcool. Ce mélange dissout l'acide succinique et la glycérine et laisse les matières extractives azotées. On évapore, on sature par l'eau de chaux, on évapore de nouveau à siccité et on reprend par le même mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que la glycérine sans toucher au succinate de chaux.

Mais lorsqu'il s'agit de déterminer quantitativement l'acide succinique et la glycérine et de les isoler entièrement de tous les autres produits de la fermentation, il faut prendre des précautions particulières sur lesquelles il est indispensable que j'insiste.

La difficulté principale de l'analyse du liquide fermenté tient aux produits solubles que la levûre de bière apporte dans ce liquide ou qui résultent de ses transformations, auxquelles le sucre ne reste pas étranger. La nature de ces

---

(1) Quelquefois la cristallisation exige plusieurs jours avant de se montrer.

produits est toujours la même sensiblement, mais leur proportion varie avec les quantités de levûre et de sucre que l'on emploie.

Dès que la levûre de bière est délayée dans l'eau sucrée, elle cède à la liqueur une partie de ses principes solubles emprisonnés à l'intérieur de ses globules. Des matières salines, principalement des phosphates et des matières azotées albuminoïdes, entrent en dissolution, et les globules, puisant une partie de leur nourriture dans ces deux sortes de substances, vivent, bourgeonnent, se multiplient.

Les mutations des tissus et des aliments donnent lieu à des modifications des produits primitifs ou à des corps nouveaux, les uns solides et insolubles, les autres liquides et solubles, qui restent dans la liqueur et que nous y retrouvons après l'achèvement de la fermentation, mélangés avec les produits de dédoublement du sucre.

Ces considérations générales étant posées, occupons-nous de la séparation et du dosage de quelques-uns des produits de la fermentation alcoolique.

Le poids de la levûre employée est déterminé avec soin. Une autre portion également déterminée de la même levûre est pesée après dessiccation dans une étuve à eau bouillante, afin de connaître le poids total de matière sèche que renferme cette levûre.

Lorsqu'en examinant avec attention pendant quelques minutes la liqueur qui fermente, on ne voit plus s'élever du fond du vase aucune bulle de gaz, la fermentation est achevée (1). Dans le cas contraire et lors même qu'il ne se déga-

---

(1) Cela suppose toutefois que la fermentation a été seulement alcoolique. Si elle était devenue accidentellement lactique, tout dégagement de gaz pourrait cesser lors même qu'il y aurait encore beaucoup de sucre dans la liqueur. Mais c'est un cas tout à fait exceptionnel et qui ne se présente guère que si la levûre de bière employée n'est pas fraîche et renferme déjà de la levûre lactique.

N. B. J'ai observé un fait bien singulier relativement au dégagement des bulles de gaz acide carbonique. C'est que jamais les bulles de gaz carbonique

gerait qu'une bulle microscopique après un intervalle de plusieurs minutes, nul doute qu'il existe encore du sucre non décomposé. Il y a un moyen plus certain, qui consiste à essayer une petite quantité du liquide avec la liqueur cuivrique de Fehling. Si la réduction est nulle, c'est qu'il n'y a plus du tout de sucre. Mais il faut être sobre dans l'emploi de ce moyen et ne l'appliquer que comme contrôle du précédent, quand on juge que la fermentation est arrivée à son terme, parce que l'on donne de cette manière accès à l'air atmosphérique, ce qui peut avoir des inconvénients pour la suite de l'analyse. Je suppose donc le cas ordinaire, celui d'une bonne fermentation alcoolique entièrement terminée (1).

Le liquide fermenté est filtré sur un filtre dont la tare a été faite avec un autre filtre de même papier. Après dessiccation à 100 degrés, une pesée donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblée peu à peu au fond du vase où s'est opérée la fermentation.

---

ne partent des globules de levûre, mais uniquement des poussières ou corps étrangers qui existent dans la levûre ou le liquide, et qu'il est bien difficile, pour ne pas dire impossible, d'éloigner tout à fait. On ne saurait vraiment prévoir comment les choses se passeraient si l'on parvenait à les isoler complétement. Le liquide se sature d'une manière invisible de gaz carbonique, et l'excès va se dégager là où se trouvent des corps microscopiques étrangers, différents des globules de levûre. Il est assez étrange que la production du gaz carbonique ait lieu par le fait des globules, qui sont des corps solides, et que néanmoins ces derniers ne puissent provoquer le dégagement du gaz à la manière des corps solides ordinaires inorganisés.

(1) Au commencement de mes recherches j'étais porté à croire, avec beaucoup de personnes, que dans les essais en petit les fermentations alcooliques ne s'achèvent que fort rarement. C'est une erreur. Quinze jours, trois semaines suffisent en général si la fermentation ne devient pas partiellement lactique. Mais il y a une circonstance assez importante qui n'a pas été remarquée, ce me semble, dans laquelle les fermentations alcooliques ont une durée pour ainsi dire illimitée. Cela se présente invariablement toutes les fois que l'on emploie un excès de sucre. J'ai lieu de croire qu'une fermentation de ce genre peut durer des années entières. Dans tous les cas, je puis assurer que j'en ai suivi un grand nombre pendant quatre, cinq, six mois, et elles continuaient encore, toujours avec une excessive lenteur dès la fin du

Le liquide filtré est soumis à une évaporation très-lente dont je donnerai à peu près la mesure en disant qu'il faut douze à vingt heures pour évaporer $\frac{1}{2}$ litre d'eau. Lorsqu'il reste environ 10 à 20 centimètres cubes de liquide, on achève l'évaporation dans le vide sec.

Si l'évaporation est plus rapide et se termine à feu nu, on perd infailliblement une quantité très-sensible d'acide succinique et de glycérine. Après vingt-quatre heures de vide sec, le résidu sirupeux de la capsule est traité à diverses reprises par un mélange d'alcool et d'éther formé de 1 partie d'alcool à 90 ou 92, et de 1 $\frac{1}{2}$ partie d'éther rectifié. Pour plus de sûreté, on jette chaque portion de ce mélange éthéré sur un filtre, bien que généralement le résidu insoluble reste en une masse plastique au fond de la capsule; mais, à mesure que les lavages se répètent, le résidu perdant son eau de plus en plus, devient dur et quelquefois se divise en grumeaux, ce qui peut souiller le liquide de lavage de matières solides en suspension. Quoi que l'on fasse, le résidu insoluble offre une très-faible réaction acide au papier de tournesol bleu. C'est sa nature. Après sept ou huit lavages, il n'y reste plus d'acide succinique ni de glycérine.

Je reviendrai sur la composition de ce résidu insoluble dans le mélange alcoolique éthéré. Je me contenterai de dire ici que pour en déterminer le poids total il suffit de

---

premier mois. Je reviens sur ces faits dans le cours du Mémoire. Leur explication se présentera naturellement.

L'une des principales causes de la lenteur progressive de la fermentation a été fort bien indiquée par M. Chevreul, 28e leçon de son *Traité de Chimie appliquée à la teinture*. Il est certain que le changement de nature qui s'opère dans le liquide par la transformation du sucre en divers produits influe beaucoup sur la marche du phénomène. J'ai reconnu, par exemple, que la levûre la plus active paraît pour ainsi dire inerte si on l'ajoute à de l'eau sucrée additionnée préalablement des quantités d'alcool et d'acide succinique qu'elle serait capable de développer dans une eau sucrée pure, et où elle provoquerait durant plusieurs jours une vive fermentation.

le reprendre par l'eau et de l'évaporer dans une capsule tarée au bain-marie, puis dans l'étuve à eau, à 100 degrés, jusqu'à ce que son poids soit invariable.

Occupons-nous maintenant du liquide alcoolique éthéré. Le flacon même où on l'a recueilli est placé dans un bain-marie tiède pour chasser la plus grande partie de l'éther. On peut alors en ajoutant de l'eau évaporer dans une capsule de porcelaine sans craindre que le grimpement du liquide éthéré donne lieu à des pertes. Cette évaporation doit se faire également à un feu très-doux et se terminer dans le vide sec.

Alors on ajoute de l'eau de chaux pure bien limpide jusqu'à neutralité aussi exacte qu'il est possible de l'atteindre. On évapore de nouveau avec les mêmes précautions, et on reprend le résidu par le mélange alcoolique éthéré qui ne dissout que la glycérine. Le succinate de chaux reste à l'état cristallin souillé d'une petite quantité de matière extractive ou d'un sel de chaux à acide incristallisable. Il est facile de débarrasser le succinate de chaux de cette impureté en le faisant digérer dans la capsule même où il se trouve avec de l'alcool à 80 degrés, durant vingt-quatre heures ; l'alcool dissout les matières étrangères et laisse intact, cristallisé, presque incolore, le succinate de chaux, qui peut être regardé alors comme suffisamment pur. Recueilli ensuite sur un filtre taré, il est desséché et pesé.

Quant à la glycérine, elle est également pesée après avoir évaporé très-doucement dans une capsule tarée le liquide alcoolique qui la tient en dissolution. Cette évaporation s'achève encore dans le vide sec où la glycerine ne doit être maintenue que deux ou trois jours, car elle y diminue de poids, même à la température ordinaire, lorsqu'elle est privée d'eau (1).

---

(1) Lorsque la glycérine s'est desséchée dans le vide, si on l'y maintient elle diminue encore de poids. En la pesant chaque jour à partir de ce mo-

On obtient ainsi toute la glycérine du liquide fermenté sans perte sensible, et elle peut être regardée comme pure si elle provient d'un liquide fermenté sous l'influence d'une quantité suffisante et non exagérée de levûre de bière (1). Lorsque l'on emploie trop de levûre, beaucoup plus qu'il n'en faut pour la proportion de sucre mise en expérience, la pureté de la glycérine s'en ressent, parce que la levûre renferme une très-petite quantité de principes qui sont solubles dans le mélange d'alcool et d'éther (2). La saveur de la glycérine en avertit bien vite. Il faut extrêmement peu de ces produits étrangers pour lui donner une saveur amère et piquante. Elle doit également se dissoudre sans résidu dans l'alcool absolu ou dans un mélange d'alcool et d'éther. Je le répète, l'impureté ne provient que des matières dont je viens de parler et on est en quelque sorte maître de les

---

ment, on trouve qu'elle diminue sensiblement de la même quantité pour un même temps de séjour dans le vide. Cette perte s'élève en été à 12 ou 15 milligrammes par vingt-quatre heures pour un poids de 3 grammes environ de glycérine.

(1) Si la fermentation n'a pas été complète, la glycérine renferme une très-minime quantité de sucre incristallisable dissous par le mélange d'alcool et d'éther. On le reconnaît facilement par la liqueur de cuivre de Fehling.

(2) 250 grammes de levûre en pâte (renfermant 40 grammes de matière sèche à 100 degrés) ont été mis à bouillir avec un litre d'eau pendant plusieurs heures. On a filtré, évaporé la liqueur limpide et traité l'extrait séché dans le vide par le mélange d'alcool et d'éther. Le résidu du liquide alcoolique éthéré a été de $0^{gr},739$, soit $1^{gr},847$ pour 100 grammes de levûre sèche. Or on peut faire fermenter à la rigueur 100 grammes de sucre en n'employant que 1 gramme de levûre supposée sèche. La levûre n'introduit donc par elle-même dans la liqueur qu'une quantité de matière très-minime, capable de souiller ultérieurement la glycérine recueillie suivant la méthode que j'ai indiquée. Bien plus, la matière dont je parle ne se redissout pas à beaucoup près totalement dans un traitement nouveau par le mélange d'alcool et d'éther. Or dans la méthode que j'ai donnée pour extraire la glycérine il y a deux traitements successifs par le mélange d'alcool et d'éther.

Cette matière, que le mélange alcoolique éthéré sépare de l'extrait de levûre, est très-complexe. Elle contient de petites quantités de glycérine et d'acide succinique, parce que la levûre sort toujours d'un liquide fermenté. Son aspect est celle d'une substance cireuse, jaune; elle a une odeur parti-

diminuer autant que l'on veut, et dans tous les cas de les doser à part pour les défalquer du poids total de glycérine obtenue. La fermentation ne donne par elle-même aucun produit qui puisse altérer la pureté de la glycérine extraite comme je viens de le dire (1).

§ III. — *Application de la méthode d'analyse précédente à un exemple particulier.*

Je mets à fermenter dans un flacon muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau :

Sucre candi.	100^{gr},000
Eau pure.............	700, 000
Levûre humide.........	6, 254

culière qu'elle communique à la glycérine des fermentations, ou plutôt à l'atmosphère des cloches dans lesquelles on la dessèche. Sa saveur est très-piquante, et dès qu'elle entre dans la glycérine en quantité un peu sensible, elle lui donne une saveur désagréable et augmente sa viscosité. Elle boursoufle et se charbonne beaucoup par la calcination en laissant très-peu de cendres alcalines solubles.

Enfin cette substance est très-soluble dans l'eau, à l'exception d'une très-petite quantité de matière grasse qui se dépose sous forme de vernis invisible sur toute la hauteur des parois des capsules pendant l'évaporation des liqueurs. Cet effet est dû à ce que la matière grasse forme une mince pellicule à la surface de l'eau, qui se dépose peu à peu durant l'évaporation sur les parois des capsules au niveau qu'occupe successivement le liquide.

(1) Lorsque j'ai reconnu pour la première fois la glycérine parmi les produits de la fermentation alcoolique, je n'avais d'autre moyen de l'obtenir pure que de distiller dans le vide, vers 200 degrés, le résidu de l'évaporation des liquides fermentés. Voici une analyse de la glycérine préparée de cette manière, ayant une saveur franchement sucrée avec un arrière-goût empyreumatique :

Poids de matière..........	0,421
Acide carbonique.........	0,605
Eau....................	0,336

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	39,21	39,13
Hydrogène......	8,86	8,69

La fermentation dure très-longtemps, parce qu'il y a très-peu de levûre.

Une autre portion de la même levûre pesant 8gr,254, desséché à 100 degrés, laisse un résidu de 1gr,582.

Les 6gr,254 de levûre employée ne renfermaient donc que 1gr,198 de matière sèche.

Lorsque la cessation de tout dégagement de gaz et l'essai à la liqueur cuivrique eurent indiqué que tout le sucre avait disparu, le liquide fut filtré et le dépôt de levûre recueilli sur un filtre taré, puis pesé après dessiccation à 100 degrés.

Le liquide, évaporé avec les ménagements que j'ai indiqués, devient sirupeux et se remplit de longs cristaux feuilletés d'acide succinique. La cristallisation de cet acide n'a lieu que dans des cas exceptionnels, lorsque l'on a employé très-peu de levûre. C'est qu'alors les matières albuminoïdes cédées par la levûre au liquide fermenté sont en quantité relativement faible. La cristallisation de l'acide succinique n'a pas lieu si la levûre a fourni beaucoup de matières solubles.

Le résidu de l'évaporation dans le vide sec est traité par le mélange d'alcool et d'éther à diverses reprises. Il laisse une masse brune, plastique, qui, reprise par l'eau et desséchée, constitue une matière très-complexe, dont la teneur en azote était dans le cas actuel de 3,8 pour 100.

Dissoute dans de l'eau sucrée, elle peut y produire un commencement de fermentation alcoolique si l'on y sème quelques globules de levûre frais. Elle a les propriétés générales de l'extrait d'eau de levûre et une composition analogue (1).

(1) Cet extrait du liquide fermenté est hygrométrique, a souvent une odeur de caramel ou de pain grillé. Ses propriétés physiques et chimiques se rapprochent de celles de l'extrait de l'eau de lavage de la levûre ordinaire, mais elles s'en éloignent d'autant plus que la fermentation a plus épuisé la levûre, qu'il y avait moins de levûre et plus de sucre en présence. C'est qu'il y a

Le liquide alcoolique éthéré évaporé a été neutralisé par l'eau de chaux, il a exigé pour la saturation 0,350 de cette base. S'il n'y avait que de l'acide succinique, cette proportion de chaux en accuserait $0^{gr},737$.

Le liquide saturé, évaporé avec les ménagements déjà décrits, est traité de nouveau par le mélange d'alcool et d'éther, qui cette fois ne dissout que la glycérine et ne touche pas au succinate de chaux. Ce sel est tout à fait insoluble dans le mélange alcoolique éthéré. Le nouveau liquide tenant en solution la glycérine est évaporé avec les mêmes soins. Après plusieurs jours de dessiccation dans le vide, la glycérine pèse 3,640. Analysée dans cet état sans autre purification, elle a donné les résultats suivants :

$0^{gr},410$ de matière ont fourni 0,583 d'acide carbonique et 0,321 d'eau, nombres qui correspondent à

	Trouvé.	Calculé.
Carbone...............	38,78	39,13
Hydrogène.........	8,70	8,09

Quant au résidu laissé insoluble dans le dernier traitement par l'alcool et l'éther, il est grenu, cristallin et souillé par places d'une matière cornée hygrométrique, qu'il est facile d'enlever en laissant digérer le sel sec avec de l'alcool à 80 degrés pendant une nuit à la température ordinaire. Il est inutile d'agiter. On recouvre seulement la capsule d'une lame de verre.

Il reste alors du succinate de chaux cristallisé, à peine coloré, et offrant exactement, après dessiccation dans l'étuve à huile, la composition du succinate de chaux,

pendant la fermentation échange continuel entre les parties solubles et insolubles de la levûre. L'extrait du liquide fermenté renferme de moins en moins de phosphate de magnésie. Ce sel fait peu à peu partie de la levûre nouvelle sous l'influence de laquelle s'effectue la fermentation. Enfin l'extrait du liquide fermenté est d'autant moins propre à la fermentation, qu'il provient d'une fermentation où la levûre a été plus épuisée.

$C^8H^4O^6$, 2 CaO (1). Son poids était égal à 0,890, ce qui correspond à 0,673 d'acide succinique. Le poids de chaux nécessaire pour la saturation correspondait au contraire, ainsi que je l'ai fait remarquer, à 0,737 d'acide succinique. La différence tient à ce qu'une petite quantité de la chaux est employée à saturer, outre l'acide succinique, cette matière incristallisable (jouant le rôle d'acide à équivalent élevé) qui souille le succinate de chaux et que l'on enlève par l'alcool à 80 degrés. C'est une substance qui prend naissance pendant la fermentation par suite des mutations qui s'accomplissent dans les principes de la levûre. Son poids n'atteint que 1 à 2 décigrammes à l'ordinaire pour une fermentation de 100 grammes de sucre; mais sa proportion varie avec le poids de levûre employé, et il y en a d'autant plus que l'on a employé moins de levûre. Ainsi dans le cas actuel son poids s'est élevé jusqu'à $0^{gr},500$. Cette

---

(1) Le succinate de chaux, traité par un peu d'acide sulfurique et repris par l'alcool, cède facilement son acide.

Cristallisé et desséché dans l'air sec, cet acide, qui offre toutes les propriétés physiques et chimiques de l'acide succinique ordinaire, a donné les résultats suivants à l'analyse :

Poids de matière	0,5345
Acide carbonique	0,793
Eau	0,254

d'où l'on déduit :

Carbone	40,45
Hydrogène	5,27
Oxygène	54,28
	100,00

La formule

$$C^8H^6O^8$$

de l'acide succinique cristallisé exige :

Carbone	40,68
Hydrogène	5,08
Oxygène	54,24
	100,00

circonstance est remarquable, parce qu'elle tend à faire croire que la matière qui souille le succinate de chaux est le produit de l'altération des globules de levûre. Moins on emploie de levûre, plus il y a de désorganisation dans les globules, et plus augmente le poids des matières qui sont le produit de cette désorganisation.

En résumé nous avons employé :

100 grammes de sucre et 1,198 de levûre, et nous avons obtenu après la fermentation

Acide succinique, $C^8H^6O^8$......	0,673
Glycérine....................	3,640
Total.....	4,313

Nous verrons bientôt que la proportion de sucre qui échappe à l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac est sensiblement plus élevée que ne l'indique ce résultat. Un poids de sucre assez notable se transforme encore en d'autres produits différents de l'acide succinique et de la glycérine.

Mais auparavant recherchons si la levûre prend part à la formation des nouvelles substances que nous venons de reconnaître parmi les matériaux ordinaires de la fermentation alcoolique.

§ IV. — *Les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés au sucre. La levûre n'y prend aucune part.*

Que les éléments de la glycérine soient fournis par ceux du sucre et que la levûre n'y ait point de part, la chose est assez prouvée par la comparaison des poids de glycérine et de levûre dans l'expérience précédente. On n'avait employé que 1,198 de levûre et on a recueilli 3,6 de glycérine.

Mais pour l'acide succinique cela est moins évident. L'expérience suivante a été disposée de manière à fournir un poids d'acide succinique supérieur au poids total des principes du ferment. Elle est tout à fait décisive.

A une solution de 100 grammes de sucre candi pur j'ai ajouté un poids total de matières albuminoïdes et minérales, égal à 0gr,385, propres à la multiplication des globules de levûre. Il suffit, pour se procurer de telles matières et en connaître le poids, de faire bouillir de la levûre fraîche avec de l'eau distillée, de filtrer la liqueur que l'on partage en deux portions, dont l'une est évaporée à siccité et desséchée à 100 degrés, afin de connaître la quantité totale de matière que renferme la liqueur sous un volume déterminé.

Cette matière soluble est on ne peut plus propre à la multiplication des globules de levûre, si elle est mêlée préalablement à de l'eau sucrée et qu'on y sème ensuite quelques globules de levûre frais (1).

A la liqueur formée de 100 grammes de sucre et de 0gr,385 de matières albuminoïdes et minérales, j'ai ajouté, suivant ces prescriptions, une quantité très-minime et pour ainsi

---

(1) M. Colin est, je crois, le premier chimiste qui ait remarqué que l'eau de lavage de la levûre était une très-bonne source de ferment. Dans un travail fort intéressant qui fut un complément indispensable de l'hypothèse de Fabroni et du Mémoire de M. Thenard, M. Colin, partant de faits isolés. alors dans la science, fit voir que l'on pouvait alcooliser des liqueurs sucrées en employant de la pâte de farine, du gluten, de la viande de bœuf, du blanc d'œuf, du fromage, de l'urine, de la colle de poisson, du sang,... Mais, des diverses substances employées par M. Colin, c'est l'eau de lavage des levûres de bière ou de raisin, ou leur extrait, qui convenait le mieux à la fermentation.

C'est probablement en s'appuyant sur ces derniers résultats que beaucoup de personnes ont pensé que c'était dans la partie liquide des globules de levûre que résidait leur pouvoir fermentant. Il est bien facile de se convaincre qu'il n'en est rien. La fermentation ne commence à se montrer qu'au moment où il y a des globules de levûre tout formés. La partie liquide des globules n'est qu'un aliment propre au développement de ces globules, au même titre qu'une foule de matières albuminoïdes. Il n'y a pas une seule de ces matières qui ne puisse, si par elle-même elle n'y est déjà propre, se modifier spontanément par la production de champignons microscopiques ou d'infusoires de manière à devenir apte à servir d'aliment à la levûre de bière. Toutes les substances à l'aide desquelles M. Colin a réussi à provoquer la fermentation alcoolique du sucre n'ont été dans ses expériences que l'aliment azoté de la levûre qui avait pris naissance *spontanément*.

dire impondérable de levûre fraîche. Les globules se sont multipliés en assimilant du sucre et des matières minérales et albuminoïdes, et corrélativement le sucre a fermenté.

Le sucre étant en grand excès, la fermentation a duré plusieurs mois sans être achevée. J'y ai mis fin lorsqu'elle était assez avancée pour le but que je me proposais d'atteindre.

Par un dosage effectué à l'aide de la liqueur cuivrique, j'ai vu qu'il restait encore dans la liqueur 30gr,941 de sucre. J'ai reconnu ensuite qu'il s'était formé 0,47 d'acide succinique : c'est-à-dire que le poids d'acide succinique surpassait le poids total de matière soluble de levûre employée.

D'autre part, le dépôt de levûre pesait 0gr,400 après dessiccation à 100 degrés.

L'acide succinique vient donc du sucre aussi bien que la glycérine.

Les éléments de la levûre ne prennent aucune part à la formation de ces produits.

§ V. — *La glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de la fermentation alcoolique.*

Revenons au dosage des différentes matières de la fermentation déjà étudiée précédemment au § III, et occupons-nous principalement des matériaux de la levûre et de la part que le sucre peut avoir dans les mutations de ses tissus.

Le poids total de la levûre employée était 1,198.

Or, en déterminant, 1° le poids de levûre déposée après l'avoir recueillie sur un filtre taré et l'avoir desséchée à 100 degrés, 2° le poids de matière extractive insoluble dans le premier traitement par l'alcool et l'éther, 3° le poids de matière qui souillait le succinate de chaux et que nous avons enlevée par l'alcool à 80 degrés, j'ai trouvé (toutes les pesées ayant été faites à 100 degrés dans les mêmes con-

ditions jusqu'à ce que les poids soient devenus invariables) :

Levûre, — dépôt après la fermentation...	1,700
Extrait insoluble dans l'alcool et l'éther...	0,631
Matière souillant le succinate de chaux....	0,500
	2,831

Si l'on défalque le poids primitif de la levûre, $1^{gr},198$, on trouve $1^{gr},633$ qui est l'excès du poids de la levûre et de ses matières solubles après la fermentation, sur ce qu'ils étaient auparavant. 100 grammes ont donc cédé plus de $1\frac{1}{2}$ gramme à la levûre (1).

Nous verrons que dans ce poids entre pour une bonne part la cellulose des nouveaux globules qui se sont formés pendant la fermentation elle-même. Quoi qu'il en soit, nous voyons que la levûre prend quelque chose au sucre, et si nous ajoutons ce que le sucre cède de ce côté, aux poids de glycérine et d'acide succinique, nous trouvons :

Glycérine..........................	3,640
Acide succinique.....................	0,673
Cellulose et matières indéterminées (2) ...	1,633
	5,946

(1) Il est rare que le sucre cède à la levûre un poids de matière aussi élevé.

Cela n'arrive que dans les cas de fermentation avec excès de sucre. Ordinairement le résultat oscille de 1,0 à 1,5 et il peut descendre un peu au-dessous de 1,0 pour 100 du poids du sucre, dans les fermentations en présence des matières albuminoïdes, sans autre emploi de levûre que celle qui est nécessaire pour provoquer une fermentation alcoolique régulière.

(2) Dans les nombreuses analyses que j'ai faites des liquides de fermentations du sucre de canne, le rapport des poids de l'acide succinique et de la glycérine a été assez égal pour que j'attribue les divergences des résultats aux erreurs inévitables du mode d'analyse. Cependant il m'est arrivé, une seule fois il est vrai, de trouver une proportion d'acide succinique qui était très-sensiblement différente du rapport ordinaire avec la glycérine. Voici le détail de l'analyse de cette fermentation : 100 grammes de sucre candi ont été mis à fermenter avec 10 grammes de levûre lavée en pâte. Le liquide fer-

Nous n'avons pas fini encore avec cette étude des transformations que le sucre éprouve en dehors de l'équation théorique, $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Poursuivons-la dans une autre direction fort intéressante.

§ VI. — *De l'équation de la fermentation alcoolique.*

Un examen attentif des résultats qui précèdent conduit bien vite à une réflexion importante. Comparons les formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine.

Sucre fermentescible	$C^{12}H^{12}O^{12} = 180$		
Acide succinique...	$C^8H^6O^8 = 118$		$C = 6, H = 1, O = 8$.
Glycérine........	$C^6H^8O^6 = 92$		

On voit immédiatement que l'acide succinique est moins hydrogéné que le sucre et que la glycérine l'est davantage, et qu'en faisant la somme des équivalents de l'acide succinique et de la glycérine, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les rapports où ils existent dans le sucre.

En d'autres termes, si l'analyse des produits de la fermentation alcoolique nous avait donné des poids de glycérine et d'acide succinique qui fussent dans le rapport de 92 gly-

---

menté filtré, évaporé avec les soins nécessaires, a exigé pour sa saturation 180 centimètres cubes d'une eau de chaux dont $28^{cc},9$ correpondaient à 0,06125 d'acide sulfurique. Le succinate de chaux cristallisé et purifié a été recueilli plus tard et a donné 0,427 d'acide succinique. Le poids de glycérine s'est élevé au contraire à $3^{gr},20$. Si le rapport ordinaire de l'acide succinique à la glycérine eût été réalisé dans cette fermentation, le poids d'acide succinique eût été de $0^{gr},6$ environ au lieu de $0^{gr},4$. Je n'ai pu me rendre compte de ce résultat exceptionnel. Aucune circonstance ne m'en a donné l'explication.

Le poids de matière souillant le succinate de chaux avant sa pesée, et qui avait été enlevée par l'alcool à 80 degrés, a été de $0^{gr},165$, et le poids d'extrait du liquide fermenté insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther, de $0^{gr},874$.

L'examen microcospique de la levûre n'a accusé la formation d'aucune levûre étrangère.

cérine et 118 acide succinique, il serait facile de comprendre que le sucre peut être la source de ces deux produits. Mais, tout au contraire, le rapport des poids de la glycérine et de l'acide succinique, au lieu d'être $\frac{92}{118} < 1$, est à peu près $\frac{3,5}{0,7} = 5$.

Il est donc matériellement impossible que le sucre donne de l'acide succinique et de la glycérine dans les proportions précédentes sans fournir en même temps un autre produit soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Mais où rencontrer ce produit très-oxygéné? Son poids sera relativement considérable à cause de la grande différence entre les proportions de la glycérine et de l'acide succinique. Il est facile de voir par la comparaison des formules du sucre, de la glycérine, de l'acide succinique que le poids du corps dont l'existence est commandée par les proportions relatives de ces deux derniers produits, doit s'élever à plus de 1 gramme, à moins que ce ne soit de l'acide carbonique, auquel cas son poids pourrait être moindre.

Ces réflexions, jointes aux résultats de mes analyses des produits solides de la fermentation, me portèrent à croire que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine devait être rétabli par les substances volatiles de la fermentation, et celles-ci étant formées d'eau, d'alcool et d'acide carbonique, la compensation cherchée ne pourrait être due qu'à l'acide carbonique. Le dosage exact de ce gaz offrait donc un intérêt particulier.

Bien plus qu'on ne serait disposé à le croire, ce dosage rigoureux est fort difficile (1).

---

(1) Bien que je ne donne pas dans le cours de ce Mémoire de dosages d'alcool des fermentations, j'en ai effectué plusieurs avec de très-grands soins et j'ai toujours trouvé par leurs indications une perte de 6 pour 100 de sucre,

c'est-à-dire que 6 pour 100 du poids du sucre ne donnaient pas d'alcool.

J'ai essayé vainement de doser l'alcool des fermentations par une analyse organique. Le procédé ordinaire de la distillation du liquide fermenté m'a paru, à défaut d'autres, le meilleur et assez exact. Il faut seulement avoir soin de placer deux ou trois flacons laveurs à la suite du vase de fermentation, pour retenir autant que possible la vapeur d'alcool emportée par l'acide carbonique. Afin de chasser l'acide carbonique dissous dans le liquide fermenté, j'opérais la distillation après addition d'un excès d'eau de baryte. Quant à la détermination de la quantité d'alcool du liquide distillé, voici un moyen qui m'a paru extrêmement sensible. Connaissant d'une manière approchée, d'après le poids du sucre mis en fermentation, la quantité d'alcool formée, je pèse deux portions d'alcool absolu aussi voisines que possible et comprenant entre elles le poids présumé d'alcool à trouver. Je porte ces deux poids d'alcool chacun au volume total du liquide fermenté; puis, à la même température, je place alternativement et par comparaison un alcoomètre quelconque, bon ou mauvais, pourvu qu'il soit sensible, dans les trois liqueurs. Le dosage est terminé quand je trouve que l'un des liquides artificiels donne la même indication que le liquide distillé. Voici une fermentation dans laquelle on a déterminé l'alcool et les autres produits. Le 21 mai on place à l'étuve $9^{gr},998$ de sucre candi avec $2^{gr},026$ de levûre en pâte et 100 grammes d'eau. Le 1er juin la liqueur de cuivre n'accuse plus trace de sucre. Au microscope, pas de levûre lactique ou autre. En opérant comme je l'ai dit tout à l'heure, on a trouvé $5^{gr},100$ d'alcool. L'acide carbonique n'a pu être recueilli. Calculé d'après les résultats de la fermentation de la page 348, effectuée sur 1,440 de sucre, on en déduit que les $9^{gr},998$ ont dû fournir $4^{gr},911$ d'acide carbonique. On a recueilli en outre 0,34 de glycérine, 0,065 d'acide succinique et 0,13 de cellulose et de matières indéterminées. En résumé, $9^{gr},998$ de sucre candi ont donné :

Alcool absolu........................	5,100
Acide carbonique....................	4,911
Glycérine..........................	0,34
Acide succinique....................	0,065
Cellulose et matières indéterminées...	0,13
Total.........	10,546

Or, 9,998 sucre candi de formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

fournissent 10,524 de sucre, $C^{12}H^{12}O^{12}$. La différence 10,546 — 10,524 = 0,022 est très-faible et dans le sens des résultats généraux de mon travail, parce que la portion de sucre candi qui se transforme en acide succinique, glycérine et acide carbonique fixe bien plus d'eau que si elle passait à l'état de sucre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, pour obéir ensuite à l'équation théorique de Lavoisier et Gay-Lussac.

de toutes, m'a réussi, et je la crois seule praticable avec succès. C'est celle qui consiste à faire fermenter le sucre dans un vase jaugé, primitivement plein de mercure, où l'on introduit successivement les matériaux de la fermentation. Malheureusement elle exige que l'on opère sur un poids de sucre assez minime, par la difficulté de manier sur le mercure des vases d'une grande capacité. Ceux dont je me suis servi avaient un volume de 350 à 450 centimètres cubes, le col compris. Voici les détails d'une expérience :

Un ballon à long col gradué est renversé sur le mercure. J'y fais passer en premier lieu $1^{gr},440$ de sucre candi; puis, à l'état de pâte un peu ferme et sous forme de boulette, $0^{gr},3$ de levûre lavée fraîche. Enfin j'introduis dans le ballon $8^{gr},980$ d'eau à 15 degrés, puis je porte à l'étuve de 25 à 33 degrés.

Quinze jours après, la fermentation est terminée, et je me suis assuré en effet ultérieurement par la liqueur de cuivre qu'il n'y avait plus traces de sucre. Si l'équation

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2,$$

était celle de la fermentation alcoolique, 1,440 de sucre candi devraient donner $374^{cc},8$ de gaz carbonique à 0 degré et 760 de pression. Or après toutes les corrections de température et de pression, j'ai trouvé, pour le volume du gaz à 0 degré et à 760, un volume égal à $358^{cc},0$.

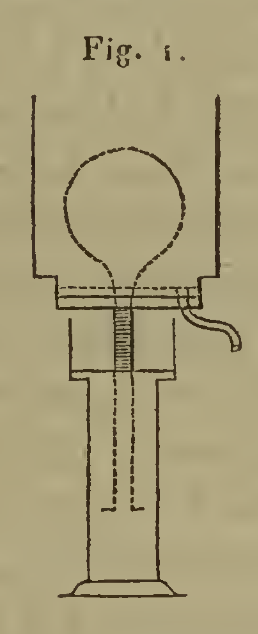
La différence avec le volume théorique est de $16^{cc},8$. $16^{cc},8$ d'acide carbonique pèsent $0^{gr},0332$ et correspondent à $0^{gr},0645$ de sucre candi. De telle sorte qu'en partant du dosage de l'acide carbonique on trouve que sur les $1^{gr},440$ de sucre candi employé, il y en a $0^{gr},0645$ qui ont disparu sans obéir à l'équation théorique. Cela correspond à une

perte de 4,4 pour 100 du poids du sucre mis en expérience (1).

Cela posé, voyons si ce résultat s'accorde avec l'analyse

(1) Ces expériences sont fort délicates. Il faut en faire les mesures en hiver lorsque la température est voisine de zéro, afin que les corrections aient la plus faible valeur. Mieux encore et en toute saison, on se sert d'un manchon de fer-blanc qui permet d'entourer de glace le ballon. On commence par mastiquer une large rondelle de liége sur le col du ballon renversé. Le manchon est alors adapté sur ce liége. Un tube de verre fixé dans le liége donne issue à l'eau de fusion de la glace.

Fig. 1.



Il est bon de disposer le liége à une telle hauteur, que toute la partie du ballon occupée par le gaz soit entièrement plongée dans la glace, et que le liquide fermenté soit logé dans la portion du goulot située entre le liége et le niveau du mercure dans l'éprouvette, lorsque le niveau du mercure est le même à l'intérieur du ballon et à l'extérieur dans l'éprouvette.

Si le liquide fermenté était en partie plongé dans la glace on ne connaîtrait pas sa température et il y aurait incertitude sur la correction relative à la solubilité de l'acide carbonique dans ce liquide.

Cette dernière correction est la plus délicate. Pour la faire, j'ai toujours employé un liquide ayant la composition présumée du liquide fermenté et obtenu par mélange direct d'eau, d'alcool, d'acide succinique et de glycérine, sur lequel j'étudiais à part la solubilité de l'acide carbonique dans les conditions de température où se trouvait le liquide du ballon. La solubilité a toujours été plus faible que dans l'eau pure.

Pour la correction de la tension de la vapeur aqueuse ou alcoolique, je me suis contenté de celle donnée dans les tables pour la vapeur d'eau. En opérant à zéro, elle est toujours assez faible pour qu'il n'en résulte pas une erreur sensible, bien que le liquide ne soit pas de l'eau pure.

du liquide fermenté qu'il est facile de recueillir sans perte. Je me suis d'abord assuré qu'il n'y restait pas traces de sucre. Après filtration et évaporation ménagée, je l'ai saturé par l'eau de chaux. Il a fallu $4^{cc},3$ d'une eau de chaux dont 28 centimètres cubes neutralisent 0,06125 d'acide sulfurique, SO^3, HO. On déduit de ces données et en ramenant à 100 de sucre, qu'il s'est formé 0,784 d'acide succinique, nombre qui doit être un peu élevé, comme nous le savons, parce qu'une petite quantité de la chaux est saturée par un autre acide que l'acide succinique. La levûre elle-même apporte un peu d'acide. Il a fallu $0^{cc},3$ d'eau de chaux pour saturer les acides d'un poids de levûre égal à celui de la levûre employée. Tout cela réduit la proportion d'acide succinique à 0,7 pour 100 du poids du sucre.

La glycérine a été déterminée avec soin, elle pesait $0^{gr},0505$, ce qui correspond à 3,5 pour 100 du poids du sucre.

Les proportions des différents produits de la fermentation sont ici à peu de chose près ce qu'ils étaient dans la fermentation de 100 grammes de sucre dont nous avons détaillé précédemment l'analyse.

Ce n'est donc pas une perte de 4,4 pour 100 du poids de sucre que nous devrions trouver par le dosage de l'acide carbonique, mais une perte de 6 pour 100 environ, parce qu'il faut ajouter à la glycérine et à l'acide succinique, d'une part l'augmentation du poids de la levûre, de l'autre les matières destinées à rétablir l'équation entre le sucre, l'acide succinique et la glycérine. La différence entre le résultat théorique et le résultat expérimental aurait dû être de $22^{cc},2$ au lieu de $16^{cc},8$. Différence $= 5^{cc},4$. L'erreur sur le volume de l'acide carbonique ne pouvant être à beaucoup près de cet ordre, il faut admettre nécessairement qu'il y a plus d'acide carbonique formé que n'en exige l'équation

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2,$$

appliquée au poids total de sucre $1^{gr},440$ diminué des $\frac{6}{100}$ de ce poids. En d'autres termes, la réaction qui donne l'acide succinique et la glycérine fournirait, prise à part, une certaine proportion d'acide carbonique. Nul doute que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine d'une part, et le sucre de l'autre, ne soit rétablie par cet excès de gaz carbonique. Non-seulement nous pouvions pressentir ce résultat par la différence des proportions de glycérine et d'acide succinique et l'absence de toute matière solide fort oxygénée parmi les autres produits de la fermentation, mais le dosage de l'acide carbonique seul établit matériellement qu'il se forme un volume de ce gaz supérieur à celui qu'exige l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac appliquée à tout le sucre qui peut la subir.

Il reste néanmoins à chercher entre les éléments du sucre et ceux de l'acide succinique, de la glycérine et de l'acide carbonique une équation qui puisse être regardée, sinon comme l'expression rigoureuse des faits, au moins comme leur expression très-approchée. « Je me suis fait une loi, » dit M. Chevreul, dans mes analyses immédiates de re- » connaître d'une manière aussi rigoureuse que le permet » l'état actuel de la science, la composition des corps sépa- » rés par l'analyse. » « On ne saurait trop répéter, ajoute l'il- » lustre chimiste, qu'une analyse n'est satisfaisante qu'au- » tant que l'on a séparé d'une quantité donnée de matière » tout ce qu'il est possible d'en isoler, et que les produits » séparés, réduits à des espèces chimiques déterminées, re- » présentent par leurs poids respectifs le poids de la matière » analysée. » Je me suis efforcé de suivre ces sages préceptes. Il est aussi utile que nécessaire de se persuader que l'esprit n'est satisfait, ainsi que le dit M. Chevreul, qu'à la condition de leur application sévère dans toutes les recherches analytiques.

L'équation suivante concorde avec les résultats des analyses. Je n'oserais cependant la donner comme exacte; mais il est probable qu'elle est peu éloignée de la vérité et qu'elle se simplifierait si l'on pouvait y faire entrer plus complétement les détails du phénomène. Je n'ai pas la confiance de croire que j'ai réussi à mettre en évidence tous les produits de la fermentation alcoolique dans des rapports rigoureux. Je n'ai pu m'occuper que de ceux qui interviennent pour une part appréciable à la balance ou aux mesures de volumes.

Ce qui importe surtout ici est l'équation de fait, matérielle, entre le sucre et la somme des principaux produits. Quant à l'équation chimique formulée en équivalents, est-il bien possible de l'établir pour un acte aussi compliqué. Au moment où il se fait de l'alcool, il se forme simultanément de l'acide carbonique, de l'acide succinique, de la glycérine, de la cellulose, de la matière grasse et sans doute beaucoup d'autres substances peut être aussi essentielles que ces deux dernières à la vie des globules et par suite au phénomène de transformation chimique du sucre, bien que leur poids total doive être extrêmement minime.

La science est trop peu avancée pour espérer mettre en équation rigoureuse un acte chimique corrélatif d'un phénomène vital.

Cependant je reconnais que des doutes s'élèveraient sur l'exactitude de mes résultats, s'il n'était pas possible d'établir une équation entre le sucre et les principales matières qui accompagnent l'acide carbonique et l'alcool, puisque de leur côté ces deux derniers produits paraissent former équation avec une portion du sucre. C'est à ce point de vue et avec ces réserves que l'équation suivante mérite d'être mentionnée.

On trouve que 4,5 de sucre candi en se détruisant se-

lon l'équation

$$\underbrace{49\,C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre.}} + \underbrace{109\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{12\,C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique.}} + \underbrace{72\,C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{60\,CO^2}_{\text{Ac. carbon.}}\ (1)$$

fournissent

Acide succinique.........	0,760
Glycérine................	3,607
Acide carbonique.........	0,708
Total.....	5,075

Ces nombres, en ce qui concerne la glycérine et l'acide succinique, diffèrent peu de ceux de l'expérience, pour une fermentation de 100 grammes de sucre. Quant à la proportion de l'acide carbonique, c'est bien également celle qui est exigée. En effet, si l'on prend les 0,708 centièmes de $1^{gr},440$ qui est le poids de sucre de la fermentation que nous avons examinée tout à l'heure, on trouve $0^{gr},010$. Or $0^{gr},010$ d'acide carbonique représentent 5 centimètres cubes de gaz carbonique. C'est précisément l'excès de volume de ce gaz dans cette fermentation, calculé d'après les poids des matières autres que l'alcool et l'acide carbonique qui lui correspond.

Tout s'accorde donc pour nous faire admettre qu'indépendamment de l'acide succinique, de la glycérine et des

(1) Cette équation peut s'écrire :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 48\,C^{12}H^{12}O^{12} + 60\,HO = 12\,C^8H^6O^8 + 72\,C^6H^8O^6 + 60\,CO^2.$$

Sous cette forme, en divisant tous les termes par 12, on a

$$C^1H^1O^1 + 4.C^{12}H^{12}O^{12} + 5\,HO = C^8H^6O^8 + 6\,C^6H^8O^6 + 5\,CO^2.$$

Ne se pourrait-il pas qu'une petite quantité de cellulose et d'eau, représentée par le poids $C^1H^1O^1$, intervînt avec un poids de sucre égal à $4.C^{12}H^{12}O^{12}$ pour former, en assimilant 5 HO, les proportions d'acide succinique, de glycérine et d'acide carbonique indiquées dans le second membre de cette dernière équation?

autres produits que nous examinerons ultérieurement, et au nombre desquels se trouve la cellulose, il se forme de l'acide carbonique intimement lié à l'existence de l'acide succinique et de la glycérine, et rétablissant l'équation entre ces produits et le sucre.

§ VII. — *Addition au paragraphe précédent.*

J'avais terminé les dosages du gaz acide carbonique produit pendant la fermentation, et dont il vient d'être parlé, lorsque je reconnus un fait très-inattendu qui m'inspira quelques doutes sur les mesures et les conséquences du paragraphe précédent. J'arrivai à ce résultat que la levûre mise en excès en présence d'une très-petite quantité de sucre, après l'avoir transformé à la manière ordinaire, exerce son activité sur ses propres tissus avec une grande énergie et fournit ainsi des quantités relativement considérables d'acide carbonique et d'alcool. Je me demandai naturellement si l'excès de gaz carbonique trouvé dans les expériences analogues à celles du paragraphe précédent ne pourrait pas être attribué à ce phénomène de fermentation des matières hydrocarbonées de la levûre postérieurement à la disparition du sucre.

Il y avait un moyen très-sûr de s'en rendre compte. C'était de produire la fermentation du sucre à l'aide d'une matière albuminoïde et d'une quantité en quelque sorte impondérable de levûre employée seulement comme semence. Il ne pourrait se former de cette manière que la quantité de levûre nécessaire au dédoublement du sucre; et dans tous les cas, comme la cellulose de la levûre qui prendrait naissance serait constituée par une portion du sucre, si elle venait à se décomposer elle-même partiellement, les produits de cette décomposition seraient en définitive originaires du sucre mis en fermentation.

Je refis donc une expérience semblable à celle décrite au paragraphe précédent sans employer de levûre ordinaire,

mais seulement les substances propres à la faire développer sous l'influence de quelques globules frais et adultes.

Dans un ballon de 400 centimètres cubes gradué sur son col, j'introduisis en premier lieu $1^{gr},498$ de sucre; puis $0^{gr},165$ de matière albuminoïde et minérale dissoute dans $10^{cc},2$ d'eau pure mêlée d'une quantité extrêmement petite de levûre fraîche. La fermentation fut achevée au bout de huit jours. Toutes corrections faites, le volume total du gaz carbonique à 0 degré et 760 de pression s'est trouvé égal à $372^{cc},8$.

D'après l'équation théorique 1,498 de sucre candi devraient fournir $389^{cc}9$; différence $17^{cc},1$ de gaz carbonique. Cette différence correspond à 4,38 pour 100 de perte sur le poids du sucre. C'est le même résultat qu'au paragraphe précédent. La perte du sucre, calculée d'après le dosage de l'acide carbonique, est trop faible de 1,5 pour 100.

La cause d'erreur que je craignais n'existe donc pas, et nous pouvons admettre en toute sécurité que si l'on se sert d'une quantité de levûre qui n'est pas trop grande, après avoir fait fermenter le sucre, elle a assez perdu de son activité pour ne plus pouvoir se détruire partiellement elle-même, et tout l'acide carbonique dégagé dans ces conditions provient exclusivement du sucre mis en fermentation. Je reviendrai dans la deuxième partie de ce Mémoire sur ces faits remarquables, destinés à jeter une vive lumière sur la nature et la manière d'agir de la levûre de bière.

§ VIII. — *L'acide succinique et la glycérine sont des produits constants de la fermentation alcoolique.*

En suivant les méthodes que j'ai précédemment indiquées, j'ai analysé un nombre considérable de fermentations alcooliques effectuées dans les conditions les plus diverses. J'ai fait varier la température, la pression, les poids de levûre, les poids de sucre, la nature des sucres, l'origine et la nature des levûres, l'état de neutralité et d'acidité du

milieu. Je me suis servi de levûres tout organisées, d'autres fois je les ai fait naître spontanément par le contact de l'air à l'origine ou par la semence de globules frais de levûre adulte. Dans toutes ces circonstances si multipliées et si diverses, je n'ai jamais pu m'opposer à la formation soit de la glycérine, soit de l'acide succinique. Ce sont des produits constants de la fermentation alcoolique au même titre que l'acide carbonique et l'alcool (1). Nous verrons qu'il

---

(1) Le tableau suivant donne quelques résultats relatifs aux fermentations des principaux sucres fermentescibles.

	9,873 gr. de lactose. 20 cent. cubes d'eau de levûre. Traces de levûre.	9,948 gr. de lactose. 20 cent. cubes d'eau de levûre. Traces de levûre.	9,814 gr. de glucose. 20 cent. cubes d'eau de levûre. Traces de levûre.	9,976 gr. de sucre incrist en sirop. 20 cent. cubes d'eau de levûre. Traces de levûre.	9,899 gr. de sucre candi. 20 cent. cubes d'eau de levûre. Traces de levûre.
Poids de levûre formée..........	0,191	0,192	0,170	0,136	0,152
Poids d'extrait restant dans le liquide fermenté..	"	"	0,295	"	0,260
Poids d'acide succinique...........	"	0,075	0,066	0,058	0,68
Poids de glycérine.	"	0,338	0,297	0,28	0,288
Durée de la fermentation..........	14 jours.	14 jours.	10 jours.	13 jours.	11 jours.

Les poids d'acide succinique sont un peu forts, parce qu'ils ont été calculés d'après le poids de chaux nécessaire pour la saturation.

Les poids d'extrait du liquide fermenté sont au contraire un peu faibles, parce qu'ils ne comprennent pas la portion qui se retrouve fixée sur le succinate.

J'appelle LACTOSE le sucre qui se forme par l'action des acides sur le sucre de lait. Celui-ci était cristallisé et perdait 2,8 pour 100 à 100 degrés.

Le glucose provenait du sucre de canne interverti par les acides. Il était bien cristallisé et a perdu 9,03 pour 100 après quatre jours à 100 degrés.

Le sucre incristallisable provenait du sucre de canne interverti par les acides. Le sucre abandonné deux années en sirop, après avoir éliminé l'acide, a donné du glucose cristallisé déviant à droite et du sirop incristallisable déviant à gauche. Les 9,976 de sirop renfermaient 6,98 de sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$, déterminés par la liqueur de cuivre et la dessiccation à 100 degrés.

Les 20 centimètres cubes de levûre renfermaient 0,334 gr. de matière albuminoïde et minérale.

Il faut voir dans les résultats de ce tableau la preuve que tous les sucres donnent par la fermentation de l'acide succinique et de la glycérine.

Il serait nécessaire d'opérer sur des poids de sucre plus considérables si

faut y joindre une portion sensible de cellulose provenant

---

l'on voulait déterminer les variations des proportions d'acide succinique et de glycérine pour les divers sucres. Néanmoins comme les conditions des fermentations de ce tableau ont été rigoureusement les mêmes, je crois que l'on peut conclure : 1° que ce sont le sucre incristallisable et le lactose qui donnent le plus de glycérine et d'acide succinique; 2° que le sucre candi est celui qui exige la moindre formation de levûre pour sa fermentation complète; 3° que le glucose est celui qui met le moins de temps à fermenter.

Je crois devoir ajouter ici que M. H. Rose a publié sur la fermentation comparée du glucose et du sucre de canne et les proportions de levûre nécessaires à la fermentation de ces sucres des résultats qui sont en désaccord évident avec plusieurs observations de mon travail, et que je regarde comme tout à fait exagérés (H. Rose, *Annales de Poggendorf*, tome LII; 1841.) D'après M. H. Rose, il faudrait huit fois plus de ferment avec le sucre de canne qu'avec le glucose pour y exciter la même fermentation, et avec des quantités égales mais faibles de levûre, la fermentation du glucose peut être achevée en quelques jours, tandis que celle du sucre de canne serait nulle, même après plusieurs mois. Le glucose fermente un peu mieux et plus promptement que le sucre de canne, mais la différence n'a rien d'excessif et les proportions de levûre exigées pour la fermentation complète des deux sucres sont tout à fait du même ordre.

On a beaucoup discuté sur la transformation préalable du sucre de canne en sucre de raisin dans la fermentation alcoolique. Le sucre, dit on, n'est pas directement fermentescible; il doit se transformer d'abord en sucre de raisin, et c'est dans la partie soluble de la levûre de bière que résiderait la faculté de transformation du sucre de canne.

Tout ce que l'on a écrit à ce sujet manque de preuves solides. Pour moi, je pense que la formation du sucre de raisin tient tout simplement à la production constante de l'acide succinique, que ce n'est qu'un phénomène accessoire et qu'il n'est nullement nécessaire que le sucre de canne devienne d'abord sucre de raisin pour éprouver la fermentation, à moins que l'on n'entende par là que le sucre de canne ne peut se dédoubler en alcool et en acide carbonique qu'après avoir assimilé 1 équivalent d'eau.

En d'autres termes, je ne pense pas qu'il y ait dans les globules de levûre aucun pouvoir particulier de transformation du sucre de canne en sucre de raisin. Mais l'acide succinique étant un produit constant de la fermentation alcoolique, le sucre doit éprouver en sa présence l'effet qu'il éprouve en général par l'action des acides.

Il sera utile de rechercher si le mélitose, le tréhaloze et le mélézitose, sucres fermentescibles, signalés dans ces derniers temps par M. Berthelot, donnent également de l'acide succinique et de la glycérine. Cela est extrêmement probable.

du sucre, et de la matière grasse, qui se fixent sur les globules dont l'organisation et le développement sont corrélatifs de toute fermentation alcoolique.

Il se présente ici une question délicate dont la solution définitive est bien difficile. L'habitude que nous avons d'envisager le phénomène de la fermentation alcoolique avec une grande simplicité, portera beaucoup de personnes à croire que la glycérine et l'acide succinique sont des produits accessoires de la fermentation alcoolique, peut-être corrélatifs d'une autre fermentation parallèle, accomplie sous une influence particulière et inconnue; et qu'il faudrait faire deux parts dans le sucre, l'une se dédoublant en alcool et acide carbonique, l'autre qui donnerait de la glycérine, de l'acide succinique, et de l'acide carbonique. Le dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique resterait donc non-seulement possible théoriquement, mais serait encore réalisé dans l'acte de la fermentation alcoolique, où nous trouverions l'exemple de deux réactions chimiques simultanées s'accomplissant en vertu de forces distinctes (1).

Sans nul doute je m'arrêterais à cette manière de voir, si j'avais pu dans quelques cas particuliers faire fermenter un

---

(1) Si la glycérine et l'acide succinique étaient des produits d'une fermentation parallèle à la fermentation alcoolique, la levûre de bière, selon toute probabilité, se trouverait mélangée à quelque autre levûre pendant la fermentation. Mais les études microscopiques les plus multipliées m'ont appris que la levûre reste parfaitement homogène, sans aucun mélange, et que l'on n'y observe que des altérations dans la structure intérieure de ses globules. Si le microscope accuse autre chose que des globules de levûre de bière, on peut être assuré que c'est quelque nouvelle levûre qui a pris naissance par l'effet de circonstances accidentelles et anormales. La composition du milieu en avertit aussitôt. Les produits propres à ces levûres particulières se retrouvent en dissolution dans la liqueur. Mais l'acide succinique et la glycérine existent dans toutes les fermentations normales sans qu'aucune matière, différente de la levûre alcoolique, puisse expliquer leur formation.

sucre sans qu'il y eût production d'acide succinique et de glycérine. Mais, dans plus de cent analyses de fermentations effectuées dans les conditions les plus différentes, je n'ai jamais obtenu ce résultat. J'ai vu quelquefois diminuer ou augmenter les proportions de ces deux produits, sans que leur rapport fût modifié sensiblement dans la limite d'exactitude de mes procédés analytiques; mais dans aucun cas ils n'ont disparu.

Les variations dans les proportions de l'acide succinique, de la glycérine et par suite des autres produits de la fermentation ne doivent pas surprendre dans un phénomène où les conditions apportées par le ferment paraissent devoir être si changeantes. Ce qui m'a surpris au contraire, c'est la constance habituelle des résultats. Les diverses analyses de ce Mémoire nous en offrent assez de preuves.

Je suis donc très-porté à voir dans l'acte de la fermentation alcoolique un phénomène simple, unique, mais très-complexe comme peut l'être un phénomène corrélatif de la vie, donnant lieu à des produits multiples, tous nécessaires.

Les globules de levûre, véritables cellules vivantes, auraient pour fonction physiologique corrélative de leur vie, la transformation du sucre, à peu près comme les cellules de la glande mammaire transforment les éléments du sang dans les divers matériaux du lait, corrélativement à leur vie et aux mutations de leurs tissus.

Mon opinion présente la plus arrêtée sur la nature de la fermentation alcoolique est celle-ci : L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Je pense qu'il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés. L'ensemble des résultats de ce Mémoire me paraît en opposition complète avec les opinions de MM. Liebig et Berzelius.

Je professe les mêmes idées au sujet de la fermentation lactique, de la fermentation butyrique, de la fermentation de l'acide tartrique et de beaucoup d'autres fermentations proprement dites que j'étudierai successivement.

Maintenant en quoi consiste pour moi l'acte chimique du dédoublement du sucre et quelle est sa cause intime? J'avoue que je l'ignore complétement.

Dira-t-on que la levûre se nourrit de sucre pour le rendre ensuite comme un excrément sous forme d'alcool et d'acide carbonique? Dira-t-on au contraire que la levûre produit en se développant une matière telle que la pepsine, qui agit sur le sucre et disparaît aussitôt épuisée, car on ne trouve aucune substance de cette nature dans les liqueurs? Je n'ai rien à répondre au sujet de ces hypothèses. Je ne les admets ni ne les repousse et veux m'efforcer toujours de ne pas aller au delà des faits. Et les faits me disent seulement que toutes les fermentations proprement dites sont corrélatives de phénomènes physiologiques.

§ IX. — *De la production accidentelle de l'acide lactique dans la fermentation alcoolique.*

J'ai rappelé au commencement de ce Mémoire l'opinion commune des chimistes sur la nature de l'acide que Lavoisier signala le premier parmi les produits de la fermentation alcoolique. Lavoisier croyait que c'était de l'acide acétique. Plus tard on le prit pour de l'acide lactique.

La vérité est que l'acide lactique pas plus que l'acide acétique ne sont des produits de la fermentation alcoolique. Lorsque l'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières; quant à l'acide lactique, c'est un produit également accidentel.

Les expériences les plus précises et les plus multipliées

m'ont prouvé qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'acide lactique dans la fermentation alcoolique (1).

Toutes les fois qu'il y apparaît, et le cas est des plus rares, à moins que l'on ne choisisse les conditions favorables, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. Les deux levûres vivant chacune pour leur propre compte, déterminent les transformations qui leur sont habituelles, et alors on trouve constamment dans le liquide fermenté, outre la glycérine et l'acide succinique, de l'acide lactique et de la mannite, ainsi qu'un nouvel acide sur lequel j'appellerai bientôt l'attention des chimistes.

D'ailleurs rien n'est plus facile que de reconnaître par le microscope, après que la fermentation est terminée ou pendant qu'elle s'accomplit, si la levûre de bière est mêlée à de la levûre lactique. Celle-ci par sa forme, son volume, son fourmillement est tellement différente de la levûre de bière, qu'on la distingue aisément. On n'aurait de peine que dans le cas où l'on se serait servi de levûre de bière brute, salie par des poussières ou des corps étrangers de la dimension des petits articles de la levûre lactique. Il faut alors une certaine habitude pour la reconnaître. Mais il est facile d'opérer avec de la levûre préalablement lavée ; les poussières ou petits corps étrangers dont elle est mélangée sont éloignés par la décantation de l'eau de lavage ou se déposent les premiers au fond du vase.

Le moyen chimique le plus exact de s'assurer de la présence ou de l'absence de l'acide lactique consiste à faire l'analyse complète du liquide fermenté. Cette analyse dif-

---

(1) Les expériences de l'un des paragraphes précédents sur le dosage de l'acide carbonique dans la fermentation alcoolique suffisent pour établir qu'il ne se forme pas du tout d'acide lactique quand on les rapproche des dosages de l'acide succinique et de la glycérine. La plus faible production d'acide lactique serait accusée par une diminution sensible dans le volume de l'acide carbonique.

fère peu de celle que l'on effectue pour séparer l'acide succinique de la glycérine. Je vais l'exposer sommairement : j'y reviendrai dans un Mémoire détaillée sur les produits de la fermentation lactique.

Le liquide fermenté, évaporé avec soin, est traité par le mélange d'alcool et d'éther qui dissout la glycérine, l'acide succinique, l'acide lactique et le nouvel acide auquel j'ai fait allusion tout à l'heure. La mannite et les matières albuminoïdes restent insolubles.

Cette solution complexe est évaporée et saturée par de l'eau de chaux pure. Après nouvelle évaporation, on reprend par le mélange éthéré qui dissout la glycérine. Le résidu insoluble est mis à bouillir avec de l'alcool à 90 ou 95 degrés qui enlève le lactate de chaux et ne touche ni au succinate, ni à l'autre sel de chaux, tous deux insolubles dans l'alcool fort.

§ X. — *Des variations que l'on observe dans les proportions des produits de la fermentation.*

Dans les fermentations de sucre de canne, sous l'influence de la levûre de bière, les proportions de la glycérine peuvent varier de 2,5 à 3,6 pour 100 du poids du sucre ; celles de l'acide succinique de 0,5 à 0,7. Excepté le vin, où la proportion de ces substances paraît beaucoup augmentée, je n'ai jamais trouvé des nombres inférieurs ou supérieurs à ceux qui précèdent. Quant à la perte du sucre, je veux dire la quantité de sucre qui ne suit pas l'équation théorique, elle se trouve comprise entre 4,5 et 6 pour 100.

Ces variations dans les proportions de glycérine, d'acide succinique,..., qui en entraînent de correspondantes pour l'alcool et l'acide carbonique, soulèvent une question très-importante que je regrette de ne pouvoir qu'effleurer, celle des causes de ces variations. Tout ce que je puis dire de général se résume dans les quelques propositions suivantes :

Il se forme d'autant plus de glycérine et d'acide succinique, et d'autant moins d'alcool, que la fermentation est plus longue, qu'elle se fait avec de la levûre plus épuisée, moins jeune, ayant peu d'aliments et des aliments mal appropriés à la multiplication de ses globules.

Les fermentations par ensemencement en présence d'une quantité plus que suffisante de matières albuminoïdes et minérales appropriées à la nature des globules fournissent moins de glycérine et d'acide succinique et plus d'alcool.

Une faible acidité de la liqueur m'a paru diminuer également les proportions de glycérine et d'acide succinique ; cela se présente, par exemple, dans les cas où il prend naissance un peu de levûre lactique. Le contraire arrive si le milieu est neutre (1).

Je dois dire cependant qu'il m'est arrivé de rencontrer dans certains cas, et sans que j'aie pu en deviner la cause, des exceptions à ces résultats généraux de mes analyses. Mais ce qui montre mieux que je n'ai saisi encore que par quelques côtés l'origine des changements qui surviennent dans les proportions des divers produits de la fermentation, ce sont les résultats que j'ai obtenus dans l'étude du vin, où l'on trouve ordinairement de très-fortes proportions de glycérine et d'acide succinique ; et pourtant la fermentation du moût de raisin s'accomplit dans un milieu acide, en présence de matières albuminoïdes et minérales qui paraissent on ne peut mieux appropriées à la nature de la levûre alcoolique.

---

(1) Je donnerai ultérieurement les proportions d'acide succinique et de glycérine formées dans la fermentation alcoolique en présence de la craie ou des alcalis.

DEUXIÈME PARTIE.

CE QUE DEVIENT LA LEVURE DE BIÈRE DANS LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

§ I. — *Historique de l'état actuel de la science sur la levûre de bière et ses modifications pendant la fermentation alcoolique.*

Lewenhoeck en 1680 étudie la levûre de bière au microscope et la trouve formée de très-petits globules sphériques ou ovoïdes. Mais la nature chimique de cette substance est inconnue. Dans un Mémoire sur les fermentations couronné en 1787 par l'Académie de Florence, et lu à la Société Philomathique de Paris en 1799, Fabroni, savant italien, au milieu de beaucoup de vues et de faits erronés, rapproche et identifie même la levûre avec le gluten. C'était un progrès. Cela donnait une indication sur la place que doit occuper la levûre parmi les produits organiques. C'était l'assimiler aux matières dites alors animales, c'est-à-dire qui fournissent de l'ammoniaque à la distillation (1).

---

(1) « La fermentation n'est qu'une décomposition d'une substance par » une autre, comme celle d'un carbonate par un acide ou du sucre par » l'acide nitrique. La matière qui décompose le sucre est la substance végéto-animale ; elle siége dans des utricules particuliers dans le raisin comme » dans le blé. En écrasant le raisin on mêle cette matière glutineuse avec » le sucre, comme si on versait un acide et un carbonate dans un vase ; dès » que les deux matières sont en contact, l'effervescence ou la fermentation y » commence, comme cela a lieu dans toute autre opération de chimie. »

FABRONI.

Voir le résumé critique du travail de Fabroni par FOURCROY, *Annales de Chimie*, tome XXXI ; 1799.

Voici les réflexions de Fourcroy sur la proposition de Fabroni relative au gluten.

» Je ferai remarquer que la substance glutineuse que le citoyen Fabroni » regarde comme l'espèce de ferment constant du sucre, ne paraît pas être la » seule matière susceptible de cet effet, puisqu'il semble que la fécule, le » mucilage, l'extractif même en petite proportion sont également capables

Cette assertion de Fabroni mit en quelque sorte à l'ordre du jour la question de la nature du ferment.

On jugeait que Lavoisier avait résolu les difficultés de la fermentation pour ce qui regardait la matière fermentescible, mais on n'avait aucune idée sur la nature du corps qui provoquait le dédoublement du sucre. Aussi en l'an VIII, une année après la publication en France du travail de Fabroni, la classe des sciences physiques et mathématiques de l'Institut proposa pour sujet de prix la question suivante : « Quels sont les caractères qui distinguent dans les » matières végétales et animales celles qui servent de fer- » ment de celles auxquelles elles font subir la fermenta- » tion? » Encouragé par cette proposition de l'Institut, M. Thenard essaya de résoudre le problème, et il publia en l'an XI un Mémoire remarquable dans lequel il s'occupe principalement de la nature du ferment, de son origine, de son altération pendant l'acte de la fermentation. En voici le résumé :

Tous les jus sucrés naturels, mis en fermentation spontanée, donnent un dépôt qui a l'aspect de la levûre de bière et comme elle le pouvoir de faire fermenter l'eau sucrée pure. Cette levûre est de nature animale, c'est-à-dire qu'elle est azotée et qu'elle donne beaucoup d'ammoniaque à la distillation.

Pendant l'acte de la fermentation la levûre perd pro-

» de faire fermenter le corps sucré, comme on le voit dans les sirops, les » miels pharmaceutiques. Il est vrai que le citoyen Fabroni peut dire qu'il » y a toujours plus ou moins de matière végéto-animale dans ces diverses » substances, mais il manque à sa théorie d'avoir prouvé la présence de cette » matière dans le moût de raisin et dans les sucres fermentescibles divers.»

Dans ce travail de Fourcroy, je trouve le passage suivant :

« Depuis l'époque de la nouvelle nomenclature établie à la fin de l'été » 1787, je m'étais élevé contre l'expression de fermentation *spiritueuse*, » puisque le mot d'*esprit* devait être désormais banni de la science. J'avais » proposé les noms de *fermentation vineuse* ou de *fermentation alcoolique*. » L'expression de *fermentation alcoolique* aurait donc été introduite dans la science par Fourcroy en 1787.

gressivement son azote et disparaît pour une partie se transformant en produits solubles (1).

En réduisant les nombres de la seule expérience que rapporte M. Thenard à 100 parties, 20 parties de levûre de bière fraîche et 100 parties de sucre ont laissé, après avoir fermenté complétement, 13,7 parties d'un résidu insoluble, encore actif, et qui, épuisé par le contact d'une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. « Ce dernier » résidu était blanc, présentait toutes les propriétés du » ligneux et n'exerçait aucune action sur une nouvelle » quantité d'eau sucrée. » Ces résultats, sur lesquels je reviendrai bientôt, ont passé dans tous les ouvrages et ont servi de base à toutes les discussions sur la théorie de la fermentation. Je dois ajouter tout de suite qu'il y a dans le Mémoire de M. Thenard et jusque dans la dernière édition de son *Traité de Chimie* un passage curieux sur l'azote du ferment. « De nouvelles recherches, dit-il, dignes de toute » l'attention des chimistes, doivent être faites sur la décom- » position qu'éprouve le ferment. Il faudra voir ce que » peut devenir l'azote du ferment décomposé. Il ne se » trouve point mêlé au gaz carbonique ; il n'entre point » dans la composition de la matière blanche insoluble ; il » ne fait point partie d'une très-petite quantité de matière » très-soluble que l'on trouve dans la liqueur avec l'alcool. » L'alcool n'en renferme pas ; de sorte que la question de » savoir ce que devient l'azote du ferment est encore à » résoudre (2). »

Bien que ce passage, ainsi que je le montrerai, renferme plusieurs erreurs, il témoigne de la préoccupation de M. Thenard sur l'azote du ferment, et de plus que cet éminent chimiste, qui avait fait une étude particulière du sujet, n'acceptait pas les opinions des auteurs sur la trans-

(1) THENARD, *Annales de Chimie*, tome XLVI, page 294 ; 1803.
(2) THENARD, *Traité de Chimie*, 6e édition, tome V, page 65.

formation de l'azote de la levûre en ammoniaque.

C'est, à ce qu'il paraît, Dœbereiner qui annonça le premier que l'azote de la levûre se trouvait dans la liqueur à l'état de sel d'ammoniaque, assertion qui fut acceptée par tous les chimistes. Elle s'introduisit peu à peu dans les ouvrages élémentaires, celui de Thenard excepté.

Quelques années après la publication du Mémoire de Thenard, Gay-Lussac fit connaître un résultat fort extraordinaire. En examinant les procédés de M. Appert pour la conservation des substances végétales et animales, il remarqua que du moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière entrait en fermentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait, dû à Appert, conduisit Gay-Lussac aux expériences que tout le monde connaît, et desquelles il résulte « que l'oxygène est » nécessaire pour commencer la fermentation, qu'il ne l'est » point pour la continuer (1). »

Pour rencontrer un nouveau progrès digne d'être mentionné dans l'histoire de la fermentation, après les travaux qui précèdent, et celui de M. Colin que j'ai déjà mentionné, il faut arriver jusqu'en 1835 et 1837, à M. Cagniard de Latour (2). Reprenant les anciennes observations microscopiques de Lewenhoeck, très-incomplètes et que d'ailleurs

---

(1) Gay-Lussac, *Annales de Chimie*, tome LXXVI, page 247; 1810.

(2) Il serait injuste de ne pas rappeler dans un historique sur la fermentation et à propos même des observations de M. Cagniard de Latour, les recherches microscopiques antérieures dues à M. Desmazières et publiées en 1825, dix années avant les travaux de M. Cagniard de Latour, dans les *Annales des sciences naturelles.* Il est vrai que M. Desmazières ne s'est pas occupé de la levûre proprement dite, mais il a le mérite d'avoir étudié au microscope et bien décrit la constitution de la pellicule qui se forme à la surface de la bière et que Persoon en 1822 avait appelée *Mycoderma cervisiæ.* Le travail de M. Desmazières a dû mettre sur la voie de l'étude microscopique de la levûre de bière et aider à mieux voir et mieux comprendre sa structure. A cette époque les recherches microscopiques étaient bien plus difficiles qu'aujourd'hui, et M. Cagniard de Latour rapporte lui-même qu'en 1820 s'étant servi d'un microscope très-imparfait, il avait cru que la levûre était

il ne connaissait pas, M. Cagniard de Latour introduisit dans les études qui nous occupent une idée nouvelle. Avant lui la levûre avait été regardée comme un principe immédiat des végétaux, qui avait la propriété de se précipiter en présence des sucres fermentescibles. M. Cagniard de Latour reconnut « que la levûre était un amas de globules suscepti-
» bles de se reproduire par bourgeonnement, et non une
» matière simplement organique ou chimique, comme on
» le supposait. »

De ses observations M. Cagniard de Latour avait conclu
« que c'est très-probablement par quelque effet de leur vé-
» gétation que les globules de levûre dégagent de l'acide
» carbonique de la liqueur sucrée et la convertissent en
» liqueur spiritueuse (1). »

---

comme un sable très-fin composé de grains cristalloïdes (*Mémoire cité*, page 208). M. Desmazières reconnut que la pellicule en question était formée d'une multitude de capsules hyalines, ovoïdes, qui, d'après lui, peuvent se souder bout à bout pour former des tubes plus ou moins rameux, etc. Il reconnut de plus que ces globules sont doués de mouvements particuliers; il est convaincu de leur vie animale et les range parmi les infusoires. Il est évident que M. Desmazières a confondu le mouvement brownien avec un mouvement vital réel. Les recherches de R. Brown n'ont été publiées qu'en 1828. (*Annales des Sciences naturelles*, 1re série, tome XIV, page 341, et *Remarques additionnelles*, tome XIX, page 104.) C'est dans ses *Remarques additionnelles* que R. Brown rectifie ses premières impressions et s'arrête à l'opinion suivante : « Les particules extrêmement délicates de la matière
» solide, soit qu'on les obtienne de substances organiques ou inorgani-
» ques, lorsqu'elles sont suspendues dans l'eau ou dans quelque autre fluide
» aqueux, présentent des mouvements qui, d'après leur irrégularité et leur
» indépendance apparente, ressemblent à un degré remarquable aux mou-
» vements les moins rapides de quelques-uns des animalcules infusoires les
» plus simples. » Tel est le mouvement qu'offrent les globules de levûre, ou ceux plus petits qui les accompagnent quelquefois. Ce sont ces mouvements qui avaient induit en erreur M. Desmazières et plusieurs naturalistes avant lui.

M. R. Brown lui-même est revenu à deux fois sur ces observations pour les bien comprendre. Ses premières impressions avaient été tout à fait erronées.

(1) Cagniard de Latour, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII.

Cette opinion trouva immédiatement dans M. Liebig un puissant contradicteur.

A ses yeux, le ferment est une substance excessivement altérable, qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même, en ébranlant par communication et désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible. Après avoir rappelé les propriétés de la levûre, il s'exprime ainsi : « Les » faits que nous venons d'exposer démontrent l'existence » d'une cause nouvelle qui engendre des décompositions et » des combinaisons. Cette cause n'est autre chose que le » mouvement qu'un corps en décomposition communique » à d'autres matières dans lesquelles les éléments sont maintenus avec une très-faible affinité..... La levûre de bière » et en général toutes les matières animales et végétales en » putréfaction reportent sur d'autres corps l'état de dé- » composition dans lequel elles se trouvent elles-mêmes ; » le mouvement qui par la perturbation de l'équilibre » s'imprime à leurs propres éléments se communique éga- » lement aux éléments des corps qui se trouvent en contact » avec elles (1). »

---

(1) LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXI, page 178.

LIEBIG, *Lettres sur la Chimie*, traduction française, 16e et 28e lettre.

LIEBIG, *Traité de Chimie organique*. Introduction, page 29.

Note sur le Mémoire de M. Cagniard de Latour et l'observation de Gay-Lussac sur l'influence de l'oxygène dans la fermentation.

Lorsque M. Cagniard de Latour eut fait connaître ses premières observations, quelques personnes, comme cela n'arrive que trop souvent, essayèrent d'en diminuer le mérite et répandirent le bruit que ces résultats avaient été déjà publiés en Allemagne par le docteur Schwann. Il est bien avéré, en effet, que MM. Cagniard de Latour et Schwann arrivèrent chacun de leur côté presque à la même époque aux mêmes conséquences sur la nature de la levûre. Mais il n'est pas moins certain que la priorité de publication appartient à M. Cagniard de Latour. Voici un passage extrait du Mémoire de M. Schwann, inséré aux *Annales de Poggendorff*, tome XLI; 1837 : « Cette dissertation est

Il résulte des études historiques récentes insérées par M. Chevreul au *Journal des Savants*, cahier de févr. 1856, que Stahl avait déjà émis des idées analogues à celles de M. Liebig sur les causes de la fermentation.

M. Liebig a développé ses opinions dans la plupart de ses ouvrages avec une persistance et une conviction qui peu à peu les ont fait triompher. Aujourd'hui elles sont admises généralement en Allemagne et en France. MM. Fremy et Boutron les ont appliquées à la fermentation lactique avec une modification qui a été généralement adoptée. L'idée dominante de leur travail est celle-ci : Dans les matières capables d'agir comme ferment, le caractère de fermentation varie avec le degré d'altération de la substance. Elle est à diverses époques de sa décomposition ferment alcoo-

---

» la reproduction sans changements de celle qui fut lue dans les premiers » jours de février de cette année (1837) en mon nom par le professeur » Müller à la réunion de la Société des amis des sciences naturelles à Iéna. » Bientôt après je reçus l'*Institut* du 23 novembre 1836, où je vis que » M. Cagniard de Latour avait fait des observations analogues sur la fer- » mentation de la bière qui m'étaient restées inconnues jusqu'alors. »

Mais le travail de Schwann renferme des observations précieuses qui jettent beaucoup de jour sur l'origine des fermentations spontanées et qui permettent d'interpréter autrement que ne l'a fait Gay-Lussac les expériences d'Appert.

M. Schwann répète les expériences d'Appert en modifiant le procédé sur un point essentiel. Au lieu de se borner à chauffer en vases clos à la température de 100 degrés des liquides fermentescibles, il les place en contact avec de l'air ordinaire préalablement calciné. Même après plusieurs semaines, il ne s'y développe aucune fermentation ou putréfaction. On pouvait croire, et l'on croyait en effet, que dans l'expérience d'Appert l'oxygène de l'air des vases se concrétait, se combinait avec la matière organique. D'autre part, si l'on admet que l'oxygène est nécessaire pour provoquer la fermentation ou la putréfaction, il est facile de se rendre compte de la conservation des matières organiques par la méthode d'Appert. Il suffisait de dire que ce procédé a pour résultat de faire disparaître tout l'oxygène de l'air par combinaison avec la matière organique. C'était bien là, en effet, l'explication de Gay-Lussac : « Quoi qu'il en soit, dit-il, il me semble que l'on peut parfaitement » concevoir la conservation des substances animales et végétales par le » procédé de M. Appert. Ces substances, par leur contact avec l'air, acquiè- » rent promptement une disposition à la putréfaction ou à la fermentation;

lique, ferment lactique... suivant l'état plus ou moins avancé de son altération.

Les idées de M. Liebig ont été également développées et soutenues d'une manière exclusive dans le bel ouvrage que M. Gerhardt a laissé en mourant (1).

A mon sens, voici surtout la cause du succès graduel que les idées de M. Liebig ont acquis auprès des chimistes. Depuis vingt ans on a découvert un grand nombre de phénomènes que l'on range à côté de la fermentation alcoolique proprement dite et dans lesquels il a paru impossible de reconnaître l'existence de végétations cryptogamiques particulières, mais dans toutes il y avait une matière, ayant eu vie, en voie d'altération. Et, par exemple, qu'on place

---

» mais en les exposant à la température de l'eau bouillante dans des vases » bien fermés, l'oxygène est absorbé, produit une nouvelle combinaison qui » n'est plus propre à exciter la fermentation et la putréfaction ou qui de- » vient concrète par la chaleur de la même manière que l'albumine. » (*Annales* » *de Chimie et de Physique*, tome LXXVI, page 255; 1810.

La modification apportée par Schwann à l'expérience d'Appert rend inadmissible l'explication de Gay-Lussac, puisque dans l'expérience de Schwann il y a une quantité quelconque d'oxygène en contact avec la matière animale ou végétale; seulement cet oxygène appartient à de l'air calciné. Dès lors la théorie la plus naturelle paraît être celle-ci : L'air renferme quelque chose qui provoque la fermentation ou la putréfaction. Ce quelque chose, germes, ozone, particules solides, fluides,..., est détruit par la chaleur. Voilà pourquoi par la méthode d'Appert ou par celle de Schwann on préserve de toute altération les matières fermentescibles ou putrescibles. De même il est présumable que si l'expérience de Gay-Lussac sur les grains de raisin a réussi, c'est que Gay-Lussac en introduisant la bulle d'air ou d'oxygène a mis en contact avec le moût ce quelque chose dont nous parlons, et c'est ce quelque chose qui a fait naître la fermentation, et non l'oxygène comme il le croyait.

Le docteur Schwann ne cite pas les expériences d'Appert. J'ai dû réparer cet oubli. Les expériences de ce savant physiologiste ne sont que la reproduction de celles d'Appert, modifiées d'une manière ingénieuse et décisive.

Toutes les fois qu'on le peut faire, il est utile de montrer la liaison des faits nouveaux avec les faits antérieurs de même ordre. Rien de plus satisfaisant pour l'esprit que de pouvoir suivre une découverte dès son origine jusqu'à ses derniers développements.

(1) Gerhardt, tome IV, page 537.

du sucre dissous additionné de craie avec une matière animale azotée quelconque, le caséum, le gluten, la fibrine, la gélatine, la présure, une membrane animale,..., on voit peu à peu le sucre devenir acide lactique. Or ces matières animales sont de structure, de nature, de formes très-diverses, et l'effet définitif sur le sucre est le même. Il n'y a qu'une chose qui paraît être semblable dans ces matières azotées, c'est leur décomposition graduelle. La corrélation se montre donc entre la transformation du sucre en acide lactique et une altération, un mouvement de décomposition.

Des recherches de M. Colin sur la fermentation alcoolique, et qui datent de 1825, avaient déjà établi des faits analogues sur la fermentation alcoolique. Ce chimiste avait reconnu que les matières animales les plus diverses pouvaient provoquer le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique.

Cependant une circonstance remarquable aurait dû éveiller l'attention et commander la prudence, au moins en ce qui concerne la fermentation alcoolique. En effet, après la publication des observations de M. Cagniard de Latour, M. Turpin, qui avait été chargé d'en faire un Rapport à l'Académie, étudia, sur la demande de M. Thenard, le dépôt qui se forme dans la fermentation alcoolique du sucre par la décoction du blanc d'œuf, et trouva qu'il était constitué uniquement par des globules de levûre de bière.

Si l'une des matières employées par M. Colin, l'albumine, ne provoquait la fermentation alcoolique qu'en donnant naissance à de la levûre, il était présumable que toutes les autres substances azotées se comportaient de même, et dès lors leur diversité ne prouvait rien quant à la théorie de M. Liebig.

Mais je me hâte d'ajouter que rien de pareil n'existait, on le croyait du moins, dans les cas très-divers et très-nombreux de fermentation lactique. Tous les observateurs s'accordent à dire qu'il n'y a qu'une altération chimique de la

matière animale. Les faits relatifs à cette fermentation et à plusieurs autres phénomènes du même ordre eurent dès lors une influence décisive sur la théorie.

C'est ainsi que l'idée de M. Cagniard de Latour qui avait eu d'abord un certain crédit fut abandonnée peu à peu. On ne contestait pas, beaucoup de personnes du moins, que la levûre de bière fût organisée, mais on croyait qu'elle se détruisait en partie par la fermentation, comme l'avait dit M. Thenard, et que, ressemblant en cela à toutes les autres matières azotées jouant le rôle de ferment, c'était à cette propriété qu'elle devait son action sur le sucre. Telle est la pensée de M. Liebig.

Berzelius ne partageait pas les idées de M. Liebig, tout en rejetant celles de MM. Cagniard de Latour et Schwann. Pour lui la fermentation était une action de contact. Il ne croyait même pas à l'existence d'un organisme vivant dans la levûre. « Celle-ci n'était qu'un produit chimique qui se précipitait » dans la fermentation de la bière et qui prenait la forme » ordinaire des précipités non cristallins, même inorgani- » ques, de petites boules qui se groupent les unes à la suite » des autres en forme d'une chaîne de perles (1). »

Ailleurs il s'exprime ainsi : « Il est clair que lorsque des » produits de corps organisés se décomposent dans l'eau et

---

(1) BERZELIUS, *Comptes rendus des travaux de Chimie*, page 277; 1843.

BERZELIUS, *Comptes rendus des travaux de Chimie*; 1845.

Dans ses importants écrits sur la fermentation, M. Mitscherlich n'hésite pas à admettre que la levûre soit réellement organisée. Néanmoins il partage les vues de Berzelius sur la manière d'agir de la levûre vis-à-vis du sucre. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 31.) M. Mitscherlich s'exprime ainsi : « Les globules de ferment se comportent » donc vis-à-vis du sucre ou vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent » les éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, absolument comme » l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée. »

Cette opinion a été plus récemment émise par M. Berthelot, qui l'a en outre, ce me semble, quelque peu associée aux idées de M. Liebig. Je montre dans la seconde partie de mon travail que les faits sur lesquels s'appuie M. Mitscherlich sont entièrement controuvés.

» que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières » doivent affecter une forme, et que, comme plusieurs d'entre » elles n'affectent pas de formes géométriques régulières, il » doit en résulter d'autres formes dépendantes de la nature » de ces corps qui influent aussi dans la nature vivante à » l'égard de la détermination de ces formes, d'où il est tout » naturel qu'elles imitent les formes les plus simples des » productions de la vie végétale. Cependant la forme seule » ne constitue pas encore la vie. »

Disons maintenant quelques mots de la composition chimique de la levûre. Dans le bel ensemble de travaux qu'il publia sur le développement des végétaux, M. Payen donna pour composition immédiate de la levûre :

Matière azotée..........	62,73
Enveloppes de cellulose..	29,37
Substances grasses.......	2,10
Matières minérales.......	5,80
	100,00

L'analyse élémentaire a fourni, comme on devait s'y attendre, des résultats qui ont varié avec les différents observateurs, suivant les modes de lavage et de purification qu'ils ont employés et avec l'origine de la levûre soumise à leurs analyses.

Dumas (*Traité de Chimie*).

Carbone..........................	50,6
Hydrogène........................	7,3
Azote............................	15,0
Oxygène / Soufre / Phosphore.....	27,1
	100,00

(1) Payen, 1839. Voir les *Mémoires des Savants étrangers*, tome IX, page 32; 1846.

Mitscherlich (*Éléments de Chimie*).

Carbone	47,0
Hydrogène	6,6
Azote	10,0
Soufre	0,6
Un peu de phosphore	.
Oxygène	35,8
	100,00

Schlossberger.

	Levûre supérieure.		Levûre inférieure.	
Carbone	50,05	49,84	48,03	47,93
Hydrogène	6,52	6,70	6,25	6,69
Azote	31,59	31,02	35,92	35,61
Oxygène	11,84	12,44	9,80	9,77
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dans les analyses de MM. Dumas et Schlossberger les cendres sont déduites. Le travail de M. Schlossberger sur la composition de la levûre est très-soigné et forme un complément indispensable de l'analyse de M. Payen. Car en profitant de l'action de la potasse pour dissoudre les matières azotées de la levûre, il parvient à les séparer presque entièrement et à isoler ainsi la cellulose qu'il transforme par les acides en sucre fermentescible; puis, précipitant par les acides les matières enlevées par la potasse, il fait voir par l'analyse qu'elles se rapprochent beaucoup plus que la levûre de la composition moyenne des matières dites albuminoïdes; qu'elles sont plus riches que la levûre en carbone, en azote et en hydrogène. J'ai vérifié l'exactitude des résultats de M. Schlossberger.

M. Mitscherlisch a donné de très-bonnes analyses des

(1) Schlossberger, *Annales allemandes de Chimie et de Pharmacie*, tome LI; 1845.

(2) Mitscherlich, *Comptes rendus de l'Académie de Berlin* et *Annales allemandes de Chimie et de Pharmacie*, tome LVI.

cendres de la levûre :

	Levûre supérieure	Levûre inférieure
Acide phosphorique	41,8	39,5
Potasse	39,8	28,3
Soude	»	»
Phosphate de magnésie ($2MgO, PhO^5$)	16,8	22,6
Phosphate de chaux ($2CaO, PhO^5$)	2,3	9,7
	100,7	100,1
Proportion pour 100 de cendres	7,65	7,51

Il faut noter l'excellente méthode que M. Mitscherlisch a mise en œuvre pour brûler la levûre. La matière était placée dans une nacelle d'argent, laquelle était introduite dans un tube de verre et chauffée dans un courant d'oxygène. Mais comme au contact du verre l'argent s'oxyde, la nacelle d'argent reposait sur une autre nacelle de platine. Tant qu'il se dégage des produits de distillation, on fait passer du gaz acide carbonique, on termine par le courant d'oxygène.

Je vais maintenant présenter les résultats de mes propres recherches sur la nature de la levûre et les transformations qu'elle éprouve pendant la fermentation alcoolique.

§ II. — *L'azote de la levûre ne se transforme jamais en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique. Loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle que l'on ajoute peut même disparaître.*

J'ai rappelé les observations de M. Thenard sur la levûre. Entre autres résultats, il reconnut : 1° qu'une partie de la levûre disparaissait pendant la fermentation, c'est-à-dire que M. Thenard a recueilli après la fermentation moins de levûre qu'il n'en avait employé. Ce fait est exact dans les conditions de son expérience, mais sa signification n'aura de valeur et ne sera comprise que par les explications dont je l'accompagnerai bientôt. 2° M. Thenard ne trouva pas d'azote dans la levûre après la fermentation; ceci est une

erreur grave, et on pourrait s'étonner à juste titre qu'elle eût échappé à un expérimentateur de l'habileté de M. Thenard. Mais il faut se rappeler l'état de la science à l'époque où M. Thenard publia ses recherches. Alors on constatait la présence ou l'absence de l'azote dans les matières organiques par la distillation de la substance, et on répondait affirmativement sur l'existence de cet élément quand la distillation avait fourni de l'ammoniaque. La levûre épuisée n'en donna pas. Le résidu du liquide fermenté évaporé n'en donna pas davantage, et M. Thenard, fort surpris de ces résultats, se demande où peut être l'azote de la levûre. Il le cherche dans l'acide carbonique dégagé; mais, comme l'avait déjà vu Lavoisier, ce gaz est complétement absorbable par la potasse. Il le cherche dans l'alcool sans plus de succès. Qu'est-il donc devenu? Et d'après un passage que j'ai rapporté précédemment, ces préoccupations de M. Thenard le poursuivent jusque dans les dernières éditions de son *Traité de Chimie*.

L'explication me paraît assez simple. Nous verrons dans un paragraphe suivant, par l'examen détaillé de la levûre solide et de ses parties solubles après la fermentation, que les éléments du sucre se fixent en proportion notable sur la levûre et les principes solubles du résidu du liquide fermenté. D'autre part, nous savons que l'extrait du liquide fermenté renferme de la glycérine et de l'acide succinique. Il est très-probable que dans les expériences de M. Thenard les acides formés par la glycérine, et les autres matières provenant du sucre, pendant la distillation même, ont saturé l'ammoniaque et masqué sa présence.

M. Thenard fut bien près de sortir d'embarras. Car il ajoute une phrase qui trahissait ses doutes et indiquait la manière dont ils auraient pu être levés.

« J'ai fait cependant, ajoute-t-il, plusieurs autres expé-
» riences qui jusqu'ici tendent à prouver que l'azote peut

» exister dans une matière sans qu'on puisse le reconnaître
» en la distillant ; que par conséquent il peut se faire que
» ce soit un principe constituant des végétaux, quoiqu'ils
» ne donnent pas en général d'ammoniaque par la distilla-
» tion. Mais je n'ai point encore répété ces expériences, et
» l'on ne saurait mettre trop de réserve dans leur an-
» nonce. »

Dœbereiner écarta, mais par des expériences inexactes, les difficultés soulevées par le Mémoire de M. Thenard. Il annonça que sur un point ce chimiste s'était trompé et que le résidu soluble du liquide fermenté renfermait l'azote du ferment à l'état d'ammoniaque. A partir de cette indication, tous les ouvrages répétèrent à l'envi que l'azote de la levûre disparaissait peu à peu durant la fermentation, que la levûre, comme l'avait dit M. Thenard, devenait semblable au ligneux, et que la portion altérée et soluble renfermait tout l'azote à l'état de sel d'ammoniaque, d'où les alcalis pouvaient facilement la séparer.

Les résultats de Dœbereiner sont erronés. Le résidu soluble du liquide fermenté ne renferme pas la plus petite quantité d'ammoniaque provenant de l'azote de la levûre. L'azote qu'il renferme est entièrement sous la forme de matière albuminoïde très-altérable par les alcalis, et dégageant même à froid de l'ammoniaque par la potasse, la chaux, la baryte. C'est là ce qui a trompé Dœbereiner.

Mes propres expériences sur l'azote du ferment n'ont acquis toute la précision désirable que lorsque j'eus connaissance des excellents procédés de dosage de l'ammoniaque exposés par M. Boussingault dans ses Mémoires et dans ses remarquables leçons du Conservatoire des Arts et Métiers où j'ai pu assister à tous les détails des opérations. L'indication la plus précieuse de M. Boussingault pour les recherches que j'avais entreprises est la suivante : la magnésie calcinée décompose à l'ébullition les sels d'ammoniaque, et

ne dégage pas d'ammoniaque des matières organiques azotées les plus altérables par la chaux, la potasse ou la baryte. Dans les conditions de mes études ce résultat est d'une exactitude irréprochable.

Cela posé, voici quelques analyses des liquides de fermentation. Elles montrent clairement qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'ammoniaque pendant l'action de la levûre.

Le 18 janvier 1858, je mets à fermenter 100 grammes de sucre avec un litre d'eau tenant en dissolution les principes solubles de la levûre de bière et une quantité à peine sensible de globules de levûre frais. Un dosage fait à part sur une autre portion d'un litre de ce liquide apprend qu'il renferme $0^{gr},038$ d'ammoniaque. Le 5 février, la fermentation est terminée. L'ammoniaque est dosée, en opérant sur tout le liquide; il ne reste plus que $0^{gr},020$ d'ammoniaque, c'est-à-dire moins d'ammoniaque qu'à l'origine.

Le 30 avril, je mets également à fermenter 100 grammes de sucre, mais cette fois avec de la levûre ordinaire employée en très-petite quantité, afin que la fermentation dure longtemps et de manière à me placer dans des conditions différentes de celles de l'expérience précédente. J'ajoute seulement $1^{gr},037$ de levûre (poids de matière desséchée à 100 degrés). Le 30 août la fermentation est encore sensible. Un tube abducteur adapté au flacon de fermentation a toujours plongé dans l'eau. Le liquide fermenté n'est étudié que le 27 novembre. On trouve que tout le liquide ne renferme que $0^{gr},0008$ d'ammoniaque, et il est très-probable qu'il n'y en avait pas du tout, et que cette quantité si minime d'ammoniaque provient d'une erreur de dosage ou d'une faible réaction de la magnésie sur les matières albuminoïdes du liquide fermenté.

10 grammes de sucre ont été mis à fermenter avec 200 centimètres cubes d'eau de levûre limpide renfermant $0^{gr},0075$ d'ammoniaque et une trace de levûre fraîche.

Six jours après on trouve, en opérant sur toute la liqueur, qu'elle renferme $0^{gr},0005$ d'ammoniaque.

La constance des résultats de ces expériences et de beaucoup d'autres semblables ne laisse pas de doutes sur le fait principal. Il ne se forme pas la moindre quantité d'ammoniaque, dans la fermentation alcoolique, aux dépens de la levûre. Mais ces résultats vont plus loin : ils accusent une disparition d'une portion de l'ammoniaque existant dans la liqueur primitive. Cette dernière circonstance m'engagea à ajouter directement de l'ammoniaque, afin de mieux étudier le phénomène. Les expériences suivantes ont été faites dans cette direction :

100 grammes de sucre,
10 grammes de levûre lavée en pâte,
$0^{gr},200$ tartrate d'ammoniaque (gauche), renfermant $0^{gr},0185$ d'ammoniaque.

La fermentation dure très-longtemps. Lorsqu'il n'y a plus du tout de sucre à l'essai par la liqueur cuivrique, le liquide est étudié. Il ne renferme que $0^{gr},0015$ d'ammoniaque.

J'ai retrouvé d'ailleurs l'acide tartrique gauche libre dans la liqueur avec tous ses caractères. Ainsi presque toute l'ammoniaque ajoutée à l'état de tartrate d'ammoniaque a disparu, et, en outre, celle qui existait dans les 10 grammes de levûre.

Dans l'expérience suivante, je me suis servi de tartrate droit d'ammoniaque :

$19^{gr},575$ sucre sont mis à fermenter avec
$200^{gr},00$ eau,
$0^{gr},523$ levûre, contenant $0^{gr},179$ de matière sèche.

J'ajoute d'autre part $0^{gr},475$ tartrate droit d'ammoniaque représentant $0^{gr},088$ d'ammoniaque.

Un mois après, la fermentation est terminée. Il reste

$0^{gr},071$ d'ammoniaque ; $0^{gr},017$ ont donc disparu, c'est-à-dire le cinquième de la quantité totale employée.

En résumé, nous voyons que, bien loin qu'il se forme de l'ammoniaque dans la fermentation alcoolique, celle que l'on ajoute peut disparaître, dans les cas surtout où il y a insuffisance de principes albuminoïdes solubles par l'emploi d'une petite quantité de levûre de bière.

Les études du paragraphe suivant vont nous apprendre que l'ammoniaque qui disparaît ainsi entre dans la constitution de la levûre à l'état de matières albuminoïdes.

§ III. — *Production de levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel d'ammoniaque et de phosphates.*

Des expériences inédites faites à l'origine de mes recherches sur les produits gazeux de la fermentation, dans des distilleries de grains et de betteraves, m'avaient prouvé que l'acide carbonique des cuves est à peu de chose près complétement absorbable par la potasse. Dans plusieurs essais où j'avais recueilli chaque fois de 60 à 70 litres de gaz en quelques heures à l'aide d'un appareil à potasse qui dissolvait le gaz au fur et à mesure de son dégagement, j'ai trouvé que le gaz carbonique de ces grandes fermentations industrielles accomplies en présence des sels ammoniacaux naturellement contenus dans les liqueurs, renfermait un dix-millième environ de son volume d'azote (1). 60 à 70 litres

---

(1) La description de l'appareil qui m'a servi dans cette occasion pourra peut-être avoir quelque utilité.

B. Ballon rempli d'une solution très-concentrée de potasse caustique et de la capacité de $\frac{1}{2}$ litre à 1 litre.

F. Flacon servant à recevoir la potasse de B pendant l'arrivée des bulles d'acide carbonique dont la dissolution n'est pas immédiate.

E. Entonnoir renversé dans la cuve de fermentation et qui conduit le gaz carbonique dans le vase B par le tube de caoutchouc *abc* et le tube de verre *def*.

R. Robinet de sûreté pour le maniement de l'appareil.

On adapte le caoutchouc au robinet lorsque la potasse remplit le

du gaz laissent un résidu de 7 à 8 centimètres cubes non absorbable par la potasse. Ces expériences mériteraient d'être reprises dans les conditions des expériences du paragraphe précédent. Je crus néanmoins pouvoir inférer de leurs résultats, sans autre vérification, que l'azote de l'ammoniaque qui disparaît dans la fermentation alcoolique ne se dégage pas à l'état gazeux.

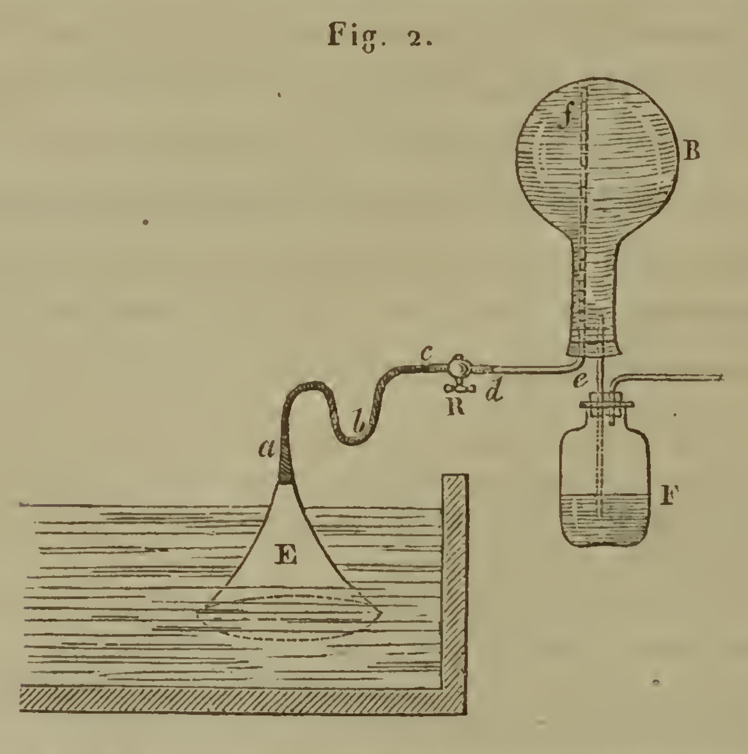
Guidé par ces indications, je me demandai, quelque peu fondée que pouvait paraître cette présomption, si dans les conditions de la fermentation l'ammoniaque ne formerait pas de la matière albuminoïde par une sorte de copulation avec le sucre, de manière à entrer dans la composition de la levûre, ce qui expliquerait le fait de sa disparition en tant qu'ammoniaque.

C'est ainsi que je fus conduit aux résultats suivants, qui montreront toute la puissance d'organisation de la levûre et

---

tube *fed* et après que tout l'air a été chassé de l'entonnoir et du tube *abc*.

Fig. 2.



La quantité d'acide carbonique est déterminée très-exactement par la différence de poids de tout l'appareil avant et après l'expérience.

Cet appareil ne peut guère être utilisé pour des fermentations en petit, parce que le dégagement et la pression du gaz sont trop faibles pour empêcher tout passage de la potasse de *d* vers *c* à travers le robinet.

qui mettront fin, ce me semble, aux discussions sur sa nature:

Dans une solution de sucre candi pur, je place d'une part un sel d'ammoniaque, par exemple du tartrate d'ammoniaque, d'autre part la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre de bière, puis une quantité pour ainsi dire impondérable de globules de levûre frais. Chose remarquable, les globules semés dans ces conditions se développent, se multiplient et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout peu à peu et que l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme dans la matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Quant au carbone, il est évidemment fourni par le sucre.

Voici, par exemple, la composition d'une des liqueurs employées :

10^{gr},000 sucre candi pur.

Cendres de 1 gramme de levûre obtenues au moufle d'un fourneau de coupelle.

0^{gr},100 tartrate droit d'ammoniaque.

Traces de levûre de bière fraîche, lavée, de la grosseur d'une tête d'épingle à l'état frais, humide, perdant 80 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Dans un pareil mélange, le vase étant rempli jusque dans le goulot et bien bouché, ou muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau pure, la fermentation se déclare. Après vingt-quatre à trente-six heures, la liqueur commence à donner des signes sensibles de fermentation par un dégagement de bulles microscopiques, qui annoncent que le liquide est déjà saturé d'acide carbonique. Car je ne crois pas que la fermentation se manifeste par un dégagement de gaz apparent avant que cette condition de saturation soit remplie.

Les jours suivants, le trouble de la liqueur augmente progressivement, ainsi que le dégagement de gaz qui devient assez sensible pour que la mousse remplisse le goulot du flacon. Un dépôt couvre peu à peu le fond du vase. Observée au microscope, une goutte de ce dépôt offre une belle levûre très-ramifiée, extrêmement jeune d'aspect, c'est-à-dire que les globules sont gonflés, translucides, non granuleux, et l'on distingue parmi eux, avec une facilité surprenante, chaque globule de la petite quantité de levûre semée à l'origine. Ces globules sont à enveloppe épaisse, se détachant en cercle plus noir ; leur contenu est jaunâtre et tout granuleux ; mais la manière dont ils sont quelquefois entourés par les globules jeunes, indique bien nettement qu'ils ont donné naissance à ceux de ces derniers qui forment les têtes des chapelets.

C'est dans les premiers jours qu'il faut faire ces observations intéressantes : le soir, à la lumière vive du gaz, les vieux globules se distinguent des jeunes infiniment plus nombreux, comme on distinguerait une bille noire au milieu de beaucoup de billes blanches.

Peu à peu les différences s'effacent et les globules nouveaux dissociés ont perdu toute apparence ramifiée ; on ne voit plus de bourgeons. Les globules sont très-granuleux à la manière de la levûre de bière adulte ou épuisée.

Il ne faudrait pas croire néanmoins que la fermentation devienne jamais aussi active que si, au lieu d'ammoniaque pour aliment azoté des globules semés, on se servait d'une matière albuminoïde appropriée, comme celle du raisin, du jus de betteraves, ou la partie soluble de la levûre de bière ordinaire. Sème-t-on dans de l'eau sucrée, mêlée d'un peu de ces matières albuminoïdes, des globules de levûre frais, les phénomènes généraux seront en tous points les mêmes que ceux que je viens de décrire, mais la fermentation sera très-sensiblement plus active. Par exemple, au lieu de se déclarer après trente-six à quarante-huit heures, les pre-

mières petites bulles d'acide carbonique apparaissent déjà au bout de douze à vingt-quatre heures. En outre, la quantité de levûre formée et déposée dans le même temps est bien supérieure ; mais, je le répète, tout est pareil avec une énergie plus grande, et les produits formés sont rigoureusement les mêmes.

Rien n'est curieux comme cette influence de la nature azotée et minérale du milieu sur l'activité de la fermentation. J'ai fait à cet égard des expériences multipliées dont je rapporterai quelques résultats. L'un des plus intéressants est relatif à l'emploi de l'albumine du blanc d'œuf. J'ai été fort surpris de trouver cette matière tout à fait impropre à nourrir les globules de levûre de bière. Que l'on dissolve du sucre dans de l'albumine d'œufs frais délayée dans l'eau et filtrée, rendue ou non très-peu acide, que l'on ajoute une très-petite quantité de levûre de bière, les globules semés ne se développeront pas du tout; il n'y aura pas trace de fermentation (1).

On sait pourtant par les expériences de M. Collin et de M. Thenard qu'une décoction d'albumine sucrée et abandonnée à elle-même fermente et qu'il s'y forme, d'après M. Turpin, de la levûre alcoolique ordinaire ; mais, comme l'ont bien remarqué MM. Thenard et Collin, cet effet ne se produit qu'au bout de trois semaines ou un mois à une température de 30 à 35 degrés, et à partir de ce moment la fermentation est toujours fort lente. Or, en étudiant la liqueur pendant l'intervalle de temps qui précède la fermentation alcoolique, il est facile de reconnaître qu'il s'y forme des productions diverses, infusoires ou mucédinées, et je ne doute pas que l'albumine, modifiée quelque peu dans sa nature par ces matières, ne devienne peu à peu apte à nourrir de la levûre de bière.

---

(1) *Voir* dans le tome XVIII des *Comptes rendus de l'Académie* des expériences analogues de M. Bouchardat.

Les choses se passent bien différemment avec le sérum du sang ou les liquides exprimés des muscles. Le sérum limpide, incolore, étant additionné de sucre et de quelques globules de levûre, permet à ceux-ci de se développer avec une merveilleuse facilité, et le sucre fermente presque aussi facilement que si l'on se servait d'un jus sucré naturel ou d'eau de levûre limpide. Ce n'est pas, je pense, que l'albumine du sérum ait une nature différente de celle du blanc d'œuf; je crois que cela tient à d'autres matières albuminoïdes qui accompagnent l'albumine dans le sang et qui sont par leur nature individuelle propres à la nourriture des globules de levûre. Voici ce qui m'engage à adopter cette opinion.

J'ai fait coaguler du sérum incolore, puis je l'ai mis à bouillir avec de l'eau, et après filtration, à limpidité parfaite, pour séparer l'albumine coagulée, j'ai dissous du sucre dans le liquide filtré et ajouté quelques globules frais. Ceux-ci se sont multipliés et il y a eu fermentation alcoolique très-bien caractérisée.

J'ai fait la même expérience avec de l'eau bouillie sur du blanc d'œuf et je n'ai pas obtenu du tout de fermentation.

Ces expériences ont été répétées maintes fois et ont donné toujours les mêmes résultats.

Quoi qu'il en soit, n'est-il pas bien remarquable de voir un sel d'ammoniaque capable de servir à la nourriture des globules de levûre, leur fournir leurs principes albuminoïdes, et l'albumine pure du blanc d'œuf y être entièrement impropre? On comprend ainsi que la distance peut être grande entre les diverses espèces de ce groupe générique désigné par l'expression de matières albuminoïdes ou protéiques. J'ai remarqué également que certaines matières protéiques sont bien plus que d'autres favorables au développement de la levûre lactique : par exemple, les parties solubles du gluten, de la caséine, le résidu azoté des li-

quides qui ont subi la fermentation alcoolique.........
Lors même que l'on sème des globules de levûre de bière dans les solutions aqueuses de ces produits, où l'on a préalablement fait dissoudre du sucre, il n'est pas rare de voir la fermentation alcoolique s'accompagner de fermentation lactique, c'est-à-dire qu'il se développe spontanément (par l'effet du contact de l'air à l'origine) de la levûre lactique qui agit pour son propre compte sur le sucre, parallèlement à la levûre alcoolique.

L'influence du milieu, de l'appropriation de la matière azotée et des matières minérales à la vie de la levûre se manifeste encore d'une autre manière qui n'est pas moins démonstrative; je veux parler de la fermentation spontanée des liquides sucrés sans addition préalable d'une levûre déterminée.

Tout le monde sait que le jus de raisin abandonné à lui-même éprouve après quelques heures la fermentation alcoolique, et il est excessivement rare qu'elle soit compliquée d'une autre fermentation, par exemple, de la fermentation lactique. La même chose arrive au jus de betteraves, s'il a été rendu acide, suivant la pratique de M. Dubrunfaut, à la manière des jus des fruits acides. Mais ici déjà on rencontrerait assez fréquemment, j'en ai beaucoup de preuves, la production de fermentations parallèles et simultanées avec leurs levûres spéciales.

Se sert-on d'eau de levûre, c'est-à-dire de la partie soluble de la levûre de bière filtrée à limpidité parfaite, puis additionnée de sucre et abandonnée à elle-même, il y aura presque toujours fermentation alcoolique, c'est-à-dire formation spontanée de levûre de bière, s'il y a eu contact de l'air à l'origine. Très-rarement, quoique j'en aie vu plusieurs exemples dans le cours de mes recherches, il ne se produira que des levûres lactique, butyrique, ...; mais ce qui est fréquent dans ces conditions, c'est la formation simultanée de la levûre alcoolique et de la levûre lactique,

et l'on peut même en quelque sorte faire prédominer telle ou telle de ces levûres, selon que l'on emploie de l'eau de levûre fraîche ou de l'eau de levûre altérée. L'eau de la levûre altérée, quoique parfaitement limpide et obtenue après ébullition, sera bien plus propre à la formation de la levûre lactique.

Ces résultats seraient bien plus saillants encore si l'on faisait intervenir des changements dans les conditions, soit primordiales, soit permanentes, de neutralité ou d'alcalinité des milieux.

On aurait pu croire que dans ces phénomènes la nature de la matière albuminoïde, indépendamment de son association ou de sa combinaison avec les substances minérales, jouait le principal rôle. Mais voici des faits qui montrent clairement que la présence et la qualité des éléments minéraux ne sont pas moins essentielles que celles qui concernent les éléments organiques. Vient-on, en effet, à supprimer la matière minérale dans la composition du milieu formé d'eau sucrée, d'un sel d'ammoniaque et de cendres de levûre, les globules semés ne se multiplient pas du tout, et il ne se manifeste aucun mouvement de fermentation. Bien plus, si l'on modifie la nature des principes minéraux, que l'on enlève, par exemple, les phosphates alcalins, la marche de la fermentation est très-sensiblement modifiée et ralentie.

Le phosphate de magnésie employé seul ne donne pas les mêmes résultats que les cendres de levûre brute. Des changements se manifestent lorsqu'on se sert de cendres de levûre fondues au rouge blanc (ce qui a chassé en partie les alcalis) ou simplement frittées par une chaleur modérée. C'est dans ces dernières conditions que la marche de la fermentation est la plus rapide et la plus régulière.

On peut s'assurer par des essais du même genre que le sel d'ammoniaque est indispensable. Les globules de levûre semés dans de l'eau sucrée mêlée de cendres de levûre ne

donnent lieu à aucune fermentation sensible. Elle n'est pas cependant tout à fait nulle; elle donne quelquefois une fraction de centimètre cube de gaz, ce qui doit tenir à l'ammoniaque de l'eau distillée ou à la proportion infiniment petite de matière albuminoïde qu'apporte la semence.

L'intervention nécessaire du sucre, qui seul peut fournir le carbone des globules de levûre, est assez prouvée dans ces expériences pour que je ne m'y arrête pas. Ainsi tout concourt à l'accomplissement du phénomène de la fermentation : le sucre, la matière azotée, la matière minérale.

L'influence de la semence n'est pas moins certaine. C'est à tel point, que, si elle est supprimée, il y a fermentation également, mais jamais je n'ai vu un seul globule de levûre de bière prendre naissance, et seulement des infusoires, les plus petits de tous, et de la levûre lactique avec la fermentation qui est corrélative de son développement.

D'où vient cette absence complète de levûre de bière dans ces dernières dispositions des expériences? Tous les faits que j'ai rapportés précédemment le disent assez. C'est que le milieu ne convient pas suffisamment à la propagation de cette levûre. Il n'y a aucune impossibilité matérielle à ce que la levûre de bière se forme, bien qu'on n'en sème pas. Elle apparaît en effet spontanément par le contact de l'air dans le moût de raisin, dans le jus de betteraves, etc.; mais le milieu formé de sucre, de phosphates et de sel d'ammoniaque lui convient assez peu, pour que sa production spontanée soit impossible, bien que ce même milieu puisse entretenir la vie et le développement de la levûre adulte que l'on y sème. Plus approprié, au contraire, paraît-il, à la levûre lactique et aux infusoires, ce milieu particulier et presque tout minéral permet la formation de ces dernières productions, si la liqueur a eu le contact de l'air commun.

Fait-on bouillir quelques minutes le mélange et y laisse-

t-on rentrer de l'air calciné, il ne surgit aucun organisme, aucun mouvement de fermentation d'aucun genre.

Tous ces faits, qui éclairent, ce me semble, d'un jour nouveau les phénomènes des fermentations, serviront à comprendre une particularité fort ordinaire dans les fermentations qui s'effectuent au sein d'un milieu formé d'eau sucrée, de sel d'ammoniaque, de phosphates et de semences de levûre de bière : c'est la naissance fortuite de la levûre lactique et d'infusoires. Ces derniers disparaissent promptement, on ne les voit que dans les premiers jours; mais la levûre lactique persiste et se multiplie, et souvent même elle finit par agir à peu près seule, parce que l'acidité croissante qu'elle apporte dans la liqueur nuit beaucoup à la levûre de bière. Le fait du mélange des deux levûres, bien qu'on n'ait semé que de la levûre de bière, tient à la nature du milieu, plus propre au développement de la levûre lactique qu'à celui de la levûre alcoolique, puisque, dans le cas de fermentation spontanée, la levûre alcoolique n'y apparaît jamais.

Cela posé, je vais donner l'analyse détaillée d'une fermentation accomplie dans un milieu composé d'eau, de sucre candi pur, de tartrate d'ammoniaque et de cendres de levûre, blanches, fondues et pulvérisées.

Le 10 décembre 1858, à midi, on place à l'étuve :

10 grammes de sucre.
100 centimètres cubes d'eau; $0^{gr},100$ de tartrate droit d'ammoniaque.
Cendres de 1 gramme de levûre.
Traces de levûre fraîche (de la grosseur d'une tête d'épingle).

Le 11, à 4 heures du soir, en observant attentivement sur le fond du vase la place où est tombé le petit fragment de levûre ajoutée, on voit s'élever continuellement des bulles gazeuses d'une ténuité extrême. Le phénomène est continu en cet endroit. Ailleurs, sur le fond du flacon,

de temps à autre seulement une bulle de gaz s'élève très-petite et très-rare. En outre, dans la masse du liquide, quelques petits flocons nagent suspendus à diverses hauteurs par de très-petites bulles de gaz adhérentes.

A 7 heures du soir, le même jour, fermentation bien plus sensible, quoique toujours des plus faibles. Déjà un peu de mousse dans le goulot au niveau du liquide. Des bulles partent des divers points du fond du vase. Le 12, fermentation très-sensible; beaucoup de mousse et déjà un dépôt sensible sur le fond; liquide troublé par la levûre en suspension qui est très-belle et offre les caractères que j'ai déjà décrits.

Le 13, le 14, le 15, fermentation active, mais les jours suivants elle se ralentit peu à peu, bien qu'elle soit toujours continue.

En examinant le liquide de temps à autre, en janvier, il est visible que de la levûre lactique a pris naissance et qu'elle va en augmentant ainsi que l'acidité de la liqueur.

Voyant que la fermentation lactique nuit à la fermentation alcoolique, je mets fin à l'expérience et j'étudie la liqueur. Une portion a fourni une quantité très-sensible d'alcool qui n'a pas été dosée.

L'analyse, par la liqueur de cuivre, de la quantité de sucre restant, a montré que $4^{gr},5$ de sucre avaient fermenté, c'est-à-dire qu'il en restait $5^{gr},5$.

En saturant 10 centimètres cubes par l'eau de chaux titrée, on a trouvé qu'il s'était formé une quantité d'acide équivalente à 0,597 d'acide sulfurique, ce qui fait à peu près 1 gramme d'acides organiques; quantité considérable, qui montre bien que la fermentation alcoolique avait dévié de sa direction première.

J'ai déterminé la quantité d'ammoniaque en opérant sur 50 centimètres cubes du liquide fermenté. J'ai trouvé de cette manière qu'il avait disparu $0^{gr},0062$ d'ammoniaque. La levûre recueillie tout d'abord sur un filtre taré et des-

séché à 100 degrés pesait $0^{gr},043$. Je me suis assuré que toute la cendre de levûre employée avait été dissoute pendant l'opération. Le poids 0,043 est donc le poids réel de levûre formée prise à l'état sec.

Afin de reconnaître la nature de l'acide, une portion du liquide fermenté est évaporée, reprise par de l'éther à plusieurs fois, évaporée de nouveau, saturée par l'eau de chaux, évaporée encore et traitée par l'alcool, qui a donné un précipité très-faible, cristallin, mais non douteux de succinate de chaux dont j'ai retiré de l'acide succinique cristallisé, si facile à reconnaître même en opérant sur une quantité très-minime de ce produit.

Le liquide alcoolique a donné une cristallisation abondante de lactate de chaux mélangé d'une petite quantité du sel de chaux auquel j'ai déjà fait allusion précédemment; il n'était pas douteux, par le volume de la cristallisation du lactate de chaux, que la plus grande partie de l'acide de la liqueur était de l'acide lactique.

J'ai transformé une portion de ce sel en lactate de zinc facile à caractériser par sa forme cristalline.

Enfin dans le résidu traité par l'éther et laissé insoluble par ce liquide, j'ai très-nettement distingué au microscope un précipité cristallin ayant exactement la forme de la mannite et une saveur sucrée, ce qui éloignait le doute pouvant provenir de la présence de l'acide tartrique dans le résidu. Quant à la glycérine, elle a été mise en évidence dans ce résidu après un traitement par le mélange d'alcool et d'éther.

Tous ces résultats, de la plus rigoureuse exactitude, bien que la plupart aient été obtenus en agissant sur des poids de matière très-faibles, établissent la production des levûres alcoolique et lactique et des fermentations particulières qui leur correspondent dans un milieu formé uniquement de sucre, d'un sel d'ammoniaque et d'éléments minéraux.

Dans ce Mémoire, je n'ai voulu mettre en évidence que ce résultat.

Je publierai ultérieurement un travail spécial sur la fermentation alcoolique accomplie dans ces conditions, et j'étudierai alors particulièrement la nature des matières albuminoïdes de la levûre formées à l'aide du sucre et de l'ammoniaque (1).

§ IV. — *Etude des rapports de la levûre et du sucre. Ce que devient l'azote de la levûre pendant la fermentation alcoolique.*

Nous voici arrivés à un point très-délicat de ces recherches, je veux parler des rapports qui s'établissent entre le sucre et la levûre.

Il ne sera guère question ici que des rapports matériels, mais ce sont ceux-là qu'il faut évidemment consulter avant d'aborder les rapports plus intimes, les rapports physiologiques.

Je donnerai en premier lieu quelques détails sur la structure des globules de levûre de bière.

Les globules de levûre sont formés, à n'en pas douter, de

---

(1) M. Dumas, lorsque j'eus l'honneur de lui communiquer de vive voix la première annonce des faits dont il a été question dans ce chapitre, fut très-frappé du rôle individuellement nécessaire des sels d'ammoniaque, des phosphates et des matières hydrocarbonées, pour la vie et la multiplication des globules de levûre. Et rapprochant de la levûre les plus jeunes tissus des végétaux : « Je comprends, me dit-il, qu'il y ait toujours réunis dans les séves des végétaux, du sucre, des sels d'ammoniaque et des phosphates. Ce doit être à leur aide que se forme la cellule. » J'ai eu l'occasion de relire dans le cours de mes recherches les remarquables travaux de M. Payen sur la composition des végétaux, et je dois avouer que les nombreux rapports que l'on peut établir entre la levûre et les cellules des jeunes organes des plantes se présentaient à chaque instant à mon esprit.

Le lecteur fera bien de rapprocher aussi des recherches qui précèdent les travaux de M. Mirbel sur le cambium, et les écrits plus récents sur le rôle des phosphates dans la vie des plantes.

petites vésicules à parois élastiques, pleines d'un liquide qui est associé à une matière molle plus ou moins granuleuse et vacuolaire logée de préférence immédiatement au-dessous de la paroi; mais elle gagne peu à peu le centre à mesure que le globule vieillit.

La paroi de la cellule est élastique. En effet, quand une goutte d'eau remplie de jeunes globules de levûre se dessèche sur une lame de verre posée sur le porte-objet du microscope, le retrait de la goutte qui se divise par l'introduction de l'air amène des pressions des globules les uns contre les autres, et on les voit alors se déformer et devenir plus ou moins polyédriques.

Le contenu des globules, surtout le contenu central, est liquide : cela est prouvé par la présence dans la plupart des globules adultes d'une ou de plusieurs granulations intérieures, agitées du fourmillement propre au mouvement brownien. Il serait assez difficile de dire si c'est un mouvement bronwien réel. La cause de ce mouvement, probablement toute physique, est trop peu connue encore pour que l'on sache si elle peut agir ou non à travers l'enveloppe des globules sur les granulations les plus libres du centre de ces globules. Quoi qu'il en soit, le fait que je signale ne permet pas de douter de l'état plus ou moins liquide de l'intérieur des globules.

Le bourgeonnement des globules, qui constitue l'importante découverte de M. Cagniard de Latour, se fait, d'après M. Mitscherlich, comme le représente le passage de la *fig.* 3 à la *fig.* 4, c'est-à-dire que le nouveau globule débute

Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6 (1).



par une simple proéminence. Mes propres observations

---

(1) La *fig.* 6 représente un globule de levûre dans lequel les granulations intérieures se sont amassées vers la paroi centrale de l'enveloppe de manière

m'ont convaincu de l'exactitude de cette opinion de M. Mitscherlich. J'ai vu cela maintes fois de la façon la plus nette. Bientôt le petit bourgeon, tout en restant attaché, soudé au gros, paraît avoir son enveloppe propre, et constituer à lui seul un globule réel. Les mouvements du liquide ne peuvent le détacher que quand il a pris à peu près le volume du globule-mère. Jusque-là sa soudure est assez intime et résistante.

Le bourgeon est-il né, comme quelques personnes le prétendent, par l'effet du contact, de la pression contre la paroi interne d'une des granulations du globule? Je n'ai rien vu qui autorise cette opinion, et je la crois inexacte. D'une part, les globules translucides, sans granulations apparentes, sont de tous les globules les plus propres au bourgeonnement; d'autre part, le développement des granulations paraît lié à l'âge plus ou moins avancé des globules, et il y en a d'autant plus, que le globule est plus vieux, moins actif, moins capable de bourgeonner.

Je ne crois pas davantage à un fait admis par M. Mitscherlich, et déjà avancé par MM. Cagniard de Latour et Turpin, à savoir que les globules de levûre crèvent souvent et épanchent leur contenu granuliforme qui répand dans le liquide des séminules, lesquelles grossissent et deviennent des globules de levûre ordinaire.

Je puis affirmer que jamais dans le cours de trois années des observations les plus assidues et les plus multipliées sur la levûre de bière, dans les conditions les plus extrêmes de son développement, je n'ai une seule fois rencontré ce fait.

à laisser en quelque sorte deux cavités libres. On a figuré dans chacune de ces cavités une petite granulation isolée. Quand les choses se présentent ainsi, et cela est très-fréquent, les petites granulations libres sont agitées vivement d'un mouvement de fourmillement pareil au mouvement brownien. Il n'y a souvent qu'une cavité. C'est ce mouvement de la granulation qui me paraît prouver que la cavité est pleine d'un liquide assez fluide.

Il y a une circonstance bien décisive contre lui, c'est le volume uniforme des globules d'une levûre en voie d'action sur le sucre. Ceux qui sont de taille inférieure à la moyenne ne sont pas libres, mais fixés à des globules plus gros sous forme de bourgeons. Or il est clair que si la levûre se reproduisait par les granulations épanchées des gros globules, on aurait toutes les tailles des globules parmi ceux qui sont libres.

Les auteurs allemands, M. Mitscherlich entre autres, distinguent deux espèces de levûre. Ils appellent l'une levûre *supérieure*, l'autre levûre *inférieure*, cette dernière, servant à la fabrication de la bière de Bavière, se produisant et agissant à une plus basse température que l'autre. La levûre supérieure serait plus active. Les chimistes allemands disent que cette seconde espèce de levûre bourgeonne, et que c'est ainsi qu'elle se reproduit; mais la levûre inférieure se développerait, suivant eux, par les granulations épanchées des globules arrivés à maturité (1).

Je n'oserais aller trop loin dans mon opinion sur des faits que je n'ai peut-être pas été à même de rencontrer dans mes recherches, avec les caractères particuliers sous lesquels on a pu les étudier en Allemagne. Cependant je ne puis m'empêcher d'émettre des doutes sur l'existence de ces deux espèces de levûre de bière.

La levûre est quelquefois plus légère, quelquefois plus lourde. Elle est plus légère quand elle est jeune. La vieille est plus lourde et plus portée à se tasser. Elle ne contient presque pas de liquide à l'intérieur de ses globules tout remplis de granulations. La différence m'a paru toujours très-marquée entre la densité de la levûre jeune et de la levûre vieille plus ou moins épuisée, et nul doute que par

---

(1) MITSCHERLICH, Sur la fermentation (*Annales de Poggendorf*, tome LIX; 1843.)

le mouvement gazeux des cuves il n'y ait à la surface de la levûre jeune, active, propre au bourgeonnement, et au fond de la levûre vieille, de plus lente action sur le sucre; mais ce sont là deux levûres identiques, à deux époques différentes de leur vie et de leur action.

Toutes les études que j'ai faites m'obligent à rejeter l'opinion de l'existence de deux levûres ayant des modes de reproduction différents, et j'ai la confiance qu'en reprenant l'examen attentif des levûres supérieure et inférieure, on arrivera à partager mon sentiment.

Je ne nie d'ailleurs aucun des effets propres attribués aux levûres supérieure et inférieure. Mes recherches servent plutôt à les expliquer (1).

Suivons maintenant la levûre depuis le moment où elle est mise en présence du sucre.

Placée dans l'eau pure ou dans l'eau sucrée, la levûre cède une partie de ses principes liquides ou solubles qui se répandent dans la liqueur. Il est bien facile de s'en convaincre. Si la levûre est délayée avec de l'eau froide ou chaude, que l'on filtre, il y aura des matières albuminoïdes et minérales dans la liqueur filtrée. Or nous savons que, prises à part, ces matières mêlées avec du sucre et à une trace de levûre fraîche font développer et multiplier celle-ci, et que le sucre fermente. Le même effet se produira évidemment avec plus d'intensité et d'énergie quand on laissera dans la liqueur toute la levûre.

---

(1) J'ai déjà fait remarquer qu'il résultait de mes analyses des fermentations alcooliques que la levûre de bière âgée, granuleuse, qui a perdu de son activité par un commencement d'épuisement, soit en dédoublant du sucre, soit en transformant ses propres tissus comme je l'expliquerai plus loin, fournit plus de glycérine et d'acide succinique et moins d'alcool que la levûre jeune, turgide, translucide, peu granuleuse. On comprend facilement qu'à ses divers âges, la levûre ait des manières de vivre un peu différentes, indépendamment des modifications que la nature du milieu et les conditions extérieures peuvent provoquer.

L'expérience de production de la levûre et de fermentation du sucre dans un milieu formé de sucre, de sel d'ammoniaque, de phosphates, nous a montré clairement que la levûre vivait et faisait fermenter le sucre dès qu'elle était en présence :

1° Du sucre,
2° D'une matière azotée,
3° De matières minérales phosphatées

Or la levûre porte en elle-même ces principes azotés et minéraux immédiatement solubles, au moins partiellement, de telle sorte qu'au moment où elle est ajoutée à de l'eau sucrée, elle a exactement tout ce qu'il lui faut pour vivre.

Jamais le sucre n'éprouve la fermentation alcoolique sans que des globules de levûre soient présents et vivants; et réciproquement il ne se forme de globules de levûre de bière sans qu'il y ait présence de sucre ou d'une matière hydrocarbonée et sans qu'il y ait fermentation de ces matières. Ce que l'on a écrit de contraire à ces principes repose sur des expériences inexactes ou incomplètes.

Tous les ouvrages de chimie présentent la fermentation alcoolique comme pouvant s'accomplir dans deux circonstances très-distinctes, suivant que la levûre est ajoutée à de l'eau sucrée pure ou à de l'eau sucrée mélangée de matières albuminoïdes : dans le premier cas, dit-on, le ferment agit, mais ne se reproduit pas ; dans le second il agit, mais se reproduit : c'est le cas de la fabrication de la bière.

« Si la fermentation, dit M. Liebig, était une conséquence du développement et de la multiplication des » globules, ils n'exciteraient pas la fermentation dans l'eau » sucrée pure, qui manque des conditions essentielles à la » manifestation de l'activité vitale. Cette eau ne renferme » pas la matière azotée nécessaire à la production de la » partie azotée des globules. Dans ce cas, ajoute-t-il, les » globules déterminent la fermentation, non parce qu'ils

» continuent de se développer, mais par suite de métamor-
» phoses de leur partie interne azotée qui se décompose en
» ammoniaque et en d'autres produits, c'est-à-dire par
» suite d'une décomposition chimique qui est tout l'opposé
» d'un acte organique. »

Les faits que j'ai rapportés tout à l'heure sont en opposition évidente avec cette manière de voir, et j'ai la certitude que les phénomènes sont à peu de chose près les mêmes, que la levûre soit employée dans l'eau sucrée pure ou dans l'eau sucrée mêlée de matières albuminoïdes. Dans les deux cas la levûre s'organise et se multiplie : seulement dans le premier, lorsque la fermentation est terminée, tous les globules, jeunes et vieux, sont privés de matière azotée soluble. Ce qu'il y avait d'aliment azoté sous cette forme s'est fixé à l'état insoluble sur les globules de formation nouvelle. L'ensemble de ces globules n'a donc pas d'action possible sur de l'eau sucrée pure. Il n'y a plus d'aliment azoté pour les globules qui seraient assez jeunes pour agir et se multiplier encore. Au contraire, dans le cas de la fermentation en présence d'une matière albuminoïde, il y a bien des globules qui s'épuisent, mais la plupart des nouveaux sortent du liquide remplis de matières azotées et minérales et tous propres à vivre à l'aide de ces aliments dans de nouvelle eau sucrée.

D'autres observations, dont on a exagéré l'importance sans en vérifier l'exactitude, ont contribué à jeter dans ces études une grande obscurité. On trouve dans le Mémoire de M. Thenard que 20 parties de levûre de bière et 100 de sucre ont laissé, après avoir complétement fermenté, 13,7 parties d'un résidu insoluble qui, mis en contact d'une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Nous verrons tout à l'heure combien cette observation est incomplète et erronée, prise dans ces termes exclusifs.

Quoi qu'il en soit, tout le monde pensait que, dans la fermentation avec levûre et eau sucrée, une partie de la levûre

se détruit, et l'on ajoutait : Combien n'est-ce pas différent de ce qui se passe lorsque la levûre est placée dans de l'eau sucrée mêlée de matières azotées? Par exemple, dans la fabrication de la bière « le ferment, loin de se détruire, se » développe par bourgeonnement et augmente considéra- » blement en proportion. C'est que les matières albumi- » noïdes de la liqueur sont propres à la nutrition des glo- » bules et le brasseur retrouve six à sept fois plus de levûre » qu'il n'en a mis. »

Tout cela a été bien mal interprété. Pour ce qui est de la quantité de levûre que le brasseur retrouve à la fin de l'opération, on aurait pu dire tout aussi bien qu'il en recueille un nombre quelconque de fois plus qu'il n'en a employé; car si le brasseur n'ajoutait que quelques globules de levûre, il y aurait fermentation, dépôt de levûre aussi bien que dans le cas où il en met une assez forte proportion. Seulement la fermentation serait plus lente et pourrait devenir lactique, ce qui a conduit à la pratique de l'addition de $\frac{1}{6}$ ou $\frac{1}{7}$ de la levûre qui peut se former.

Mais examinons les choses de plus près, et nous arriverons à nous convaincre que dans la fermentation des sucres en présence des matières albuminoïdes *il ne se fait pas plus et même moins de levûre* que dans le cas où l'on effectue la fermentation avec de l'eau sucrée pure.

Je citerai d'abord quelques observations sur des fermentations avec levûre et eau sucrée pure, dans lesquelles on a pesé la levûre employée, la levûre recueillie et la partie soluble de la levûre restant après l'opération. Je rapporterai ensuite des résultats relatifs aux fermentations en présence de matières albuminoïdes.

	I. POIDS de sucre candi bien cristallisé et pur.	II. POIDS de levûre lavée à l'état frais en pâte plus ou moins molle.	III. POIDS de la levûre desséchée à 100 degrés.	IV. POIDS de la levûre déposée après la fermentation desséchée à 100 degrés.	V. POIDS de l'extrait, partie soluble de la levûre restant dans le liquide fermenté et insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther.	VI. SOMME des poids de la levûre déposée après la fermentation et de la partie soluble extractive restant dans la liqueur fermentée.	EXCÈS de cette somme sur le poids de levûre mise en fermentation.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
A	100	20,000	4,626	3,230	2,320	5,550	0,934
B	50	10,000	2,213	2,001	0,819	2,820	0,407
C	100	16,000	4,604	4,385	Non déterminé.	"	"
D	100	10,000	2,313	2,486	1,080	3,566	1,253
E	100	13,700	2,626	2,965	0,964	3,929	1.303
F	100	6,254	1,198	1,700	0,631	2,331	1,133
G	16	3,159	0,699	0,712	Non déterminé.	"	"
H	4	1,474	0,326	0,335	Id.	"	"
I	20	1,878	0,476	0,590	0,133 *	0,723	0,247

* On remarquera que la colonne V ne comprend pas le poids de matière extractive fixée sur le succinate de chaux. Voir Ire partie, §§ II et III. Les nombres de la colonne V sont donc un peu faibles, de 1 à 2 ou 3 décigrammes en général pour 100 de sucre. Cela varie avec les proportions de levûre employée.

Il résulte des nombres de ce tableau que dans le cas où l'on emploie une quantité de levûre en pâte s'élevant, par exemple, de 15 à 20 pour 100 du poids du sucre, on recueille après la fermentation moins de levûre qu'on n'en avait mis : A, B, C. Or c'est précisément dans ces conditions que M. Thenard s'était placé ; il avait employé 20 parties de levûre en pâte pour 100 de sucre. Ce sont aussi les proportions qu'il recommande dans son *Traité de Chimie* (1).

Mais lorsqu'on descend à un poids de levûre en pâte qui n'est plus que 10 pour 100 et au-dessous, du poids du sucre, alors on recueille plus de levûre qu'on n'en a employé : D, E, F, G, H, I.

Et, *dans tous les cas,* si l'on a soin de déterminer le poids de matière extractive azotée, provenant de la levûre, qui est en dissolution dans la liqueur fermentée, on trouve qu'ajouté au poids de levûre après la fermentation il dépasse très-sensiblement le poids total de levûre primitif. L'augmentation s'élève environ à 1,2 ou 1,5 pour 100 du poids du sucre.

La disparition de la levûre dans l'expérience de M. Thenard n'est donc qu'apparente. On a recueilli moins de levûre, parce qu'on en avait employé beaucoup pour la fermentation, et que ce qui s'en était dissous avait été supérieur au poids des nouveaux globules formés. De là, et ne tenant aucun compte de la matière dissoute, il y a eu une diminution apparente dans le poids de la levûre.

Les principes que la levûre cède à la liqueur dépendent, et de sa solubilité naturelle et de la solubilité des maté-

---

(1) M. Regnault, sans insister autrement, s'exprime ainsi dans son *Traité de Chimie*, tome IV, page 185, 4e édition. « On a reconnu que la levûre augmente d'environ le quart de son poids. » J'ignore à quelle source M. Regnault a puisé cette indication, contraire à l'assertion de M. Thenard, mais vraie d'une manière générale, dans certaines circonstances, comme l'est dans d'autres le résultat de M. Thenard.

riaux qu'isole en elle le travail de la fermentation (1).

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'il y a présence et excès de matières albuminoïdes étrangères.

Je fais dissoudre $9^{gr},899$ de sucre candi pur, et j'ajoute à à la liqueur 20 centimètres cubes d'un liquide limpide préparé en faisant bouillir de la levûre de bière fraîche avec de l'eau distillée et filtrant la liqueur. Ces 20 centimètres cubes de liquide renfermaient $0^{gr},334$ de matière albuminoïde et minérale très-propre à la vie des globules de levûre. Puis je dépose, après avoir porté le volume à 100 centimètres cubes, une trace de levûre fraîche qui se multiplie et provoque la fermentation totale du sucre, laquelle a été complète onze jours après.

Je recueille alors toute la levûre formée. Elle pèse sèche $0^{gr},152$.

Le liquide fermenté, évaporé, traité par le mélange d'alcool et d'éther pour enlever la glycérine et l'acide succinique, laisse un résidu insoluble, azoté, capable de servir à de nouvelles fermentations. Il pèse $0^{gr},260$.

Ainsi on a employé $0^{gr},334$ de substances albuminoïdes

---

(1) La levûre renferme des matières azotées diverses et également des matières non azotées distinctes les unes des autres. Il y aurait une étude très-intéressante à faire sur ce sujet. J'ai vu qu'on parviendrait à des résultats utiles en examinant séparément l'action de l'eau, de l'acide sulfurique étendu et de la potasse. Je crois qu'un examen de la levûre fait à ce point de vue des divers matériaux qui la composent pourrait donner le secret de certains changements qui s'observent dans la nature de l'extrait du liquide fermenté. En effet, en même temps que la levûre assimile une portion de sa matière soluble azotée et minérale, ce qui diminue son poids très-sensiblement, elle augmente au contraire par l'introduction dans la liqueur des principes solubles qu'isolent les mutations qui s'accomplissent à l'intérieur de ses globules.

Si l'on fait bouillir la levûre avec de l'acide sulfurique plus ou moins étendu, que l'on filtre, que l'on évapore après saturation par le carbonate de baryte, et que l'on précipite par l'alcool de densités variables, on isole très-distinctement des matières fort différentes les unes des autres par leurs propriétés et leur composition. Nul doute que ces matières prennent part aux mutations de la levûre pendant la vie de ses globules.

et minérales, et on a recueilli $0^{gr},152$ de levûre + $0^{gr},260$ de matière azotée et minérale non utilisée par la fermentation ou cédée par elle, ce qui donne un total de $0^{gr},412$ dont la différence à $0^{gr},334$ est de $0^{gr},078$.

Pour une fermentation de 100 grammes cela ferait environ $0^{gr},8$ d'augmentation, auxquels il faudrait ajouter une petite quantité de matière extractive enlevée par le mélange alcoolique éthéré, et qui, ainsi que nous l'avons vu, se trouve pour une part insignifiante dans la glycérine, et pour le reste fixé sur le succinate de chaux dans la méthode d'analyse que j'ai donnée des liquides fermentés.

J'ai répété bien souvent l'expérience qui précède et toujours avec les mêmes résultats sensiblement ; c'est-à-dire que dans la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes il se forme à peu près 1 pour 100 (du poids du sucre) de levûre et produits solubles, un peu moins par conséquent que lorsqu'on opère avec de la levûre toute formée et de l'eau sucrée pure : nouvelle preuve que les choses se passent de la même manière dans les fermentations avec levûre et eau sucrée pure, ou avec levûre, eau sucrée et matières albuminoïdes (1).

La petite différence observée dans ces deux circonstances tient sans doute à ce que les globules, qui se forment au sein d'un milieu où l'aliment azoté est en excès, ont plus d'activité et sous un même poids décomposent plus de sucre que ceux qui prennent naissance dans un milieu appauvri en aliments minéraux ou azotés. Elle pourrait être due également à des variations dans les conditions de l'assimilation pour des globules parfaits et pour des globules-bourgeons.

L'importance des résultats que j'essaye de faire prévaloir, considérés dans leurs rapports avec la théorie générale des

(1) Lorsque je parle du poids de la levûre nouvelle qui se forme pendant la fermentation de l'eau sucrée pure sous l'influence de la levûre de bière, j'entends parler et du poids des nouveaux globules qui se forment réellement, et du poids qui s'ajoute aux anciens pendant la continuation de leur vie.

phénomènes de la fermentation, m'a engagé à chercher une confirmation de plus de leur exactitude dans des expériences qui me paraissent aussi décisives que celles qui précèdent. Je viens d'essayer de prouver que la levûre de bière placée dans de l'eau sucrée vit aux dépens du sucre et de sa matière azotée et minérale, soluble, ou pouvant le devenir par le fait des mutations qui s'effectuent entre les principes qu'elle renferme durant la fermentation.

S'il en est ainsi et pour le vérifier autant qu'il est possible, déterminons les poids de sucre que peuvent décomposer : 1° un poids connu de levûre de bière; 2° la partie soluble d'un poids égal de la même levûre.

J'ai pris deux poids de levûre égaux chacun à $6^{gr},254$. L'une des portions a été mise à fermenter avec 100 grammes de sucre, l'autre portion a été entretenue à l'ébullition avec de l'eau pure pendant une heure, puis filtrée, et la liqueur limpide entièrement débarrassée des globules a été mêlée à 100 grammes de sucre et à une trace impondérable de levûre fraîche pour semence.

Un essai pareil fait sur une troisième portion de la même levûre a montré que les $6^{gr},254$ de la levûre cédaient à l'eau bouillante $0^{gr},325$ de matière azotée et minérale avec un reste de $0^{gr},873$ de produits insolubles.

Les fermentations ont eu pour ainsi dire une durée illimitée. Commencées le 1er juin 1858, elles continuaient encore dans les premiers jours de septembre, époque à partir de laquelle je n'ai pu les suivre davantage.

J'ai déjà appelé l'attention du lecteur sur cette durée indéfinie des fermentations lorsqu'il y a un excès de sucre, fait remarquable et assez facile, ce me semble, à expliquer aujourd'hui. Nous savons, en effet, que les matières azotées de la levûre ne se détruisent pas. Il n'y a que des déplacements ou des modifications de ces matières, mais elles restent dans l'état complexe que nous sommes habitués à ren-

contrer dans ces produits. Celles qui sont solubles se fixent, il est vrai, en partie à l'état insoluble sur les globules, mais la puissance d'organisation des globules est telle, que l'on comprend que les globules anciens puissent céder à l'état soluble leurs matières azotées solides, pour servir d'aliment aux globules récents.

La durée interminable en quelque sorte de ces fermentations avec excès de sucre rend les expériences du genre de celles que je décris extrêmement difficiles et délicates.

Quoi qu'il en soit, après plusieurs mois j'étudiai les liqueurs et je trouvai que dans celle où la levûre avait été employée en nature la fermentation était à peu près terminée, et que dans l'autre avec principes solubles de la levûre près de 70 grammes de sucre avaient disparu. Mais il restait encore de la matière azotée dans le liquide, et nul doute qu'on aurait pu aller au delà de 70 grammes, surtout en la recueillant à part pour la faire servir à une nouvelle fermentation du même ordre. On comprend en effet toute la gêne que doit apporter à la vie des globules un aliment dilué à ce point d'être contenu dans 750 centimètres cubes d'eau, sous le poids de quelques centigrammes.

Je ne voudrais pas soutenir cependant qu'un poids donné de la partie soluble de la levûre de bière puisse faire fermenter exactement autant de sucre que le poids brut de levûre qui aurait servi à fournir cette matière soluble.

Tout me porte à croire, en effet, qu'une certaine quantité de la portion des globules insoluble dans l'eau bouillante est capable de céder à la liqueur un poids sensible de sa matière azotée pendant l'acte même de la fermentation. Néanmoins on voit par l'expérience que je viens de rapporter et que j'ai souvent répétée avec le même résultat, quelle énorme proportion du sucre fermente par le fait seul de l'organisation des matières azotées et minérales immédiatement solubles, organisation provoquée par les globules eux-

mêmes. Personne, je crois, ne pourra plus douter que la fermentation de l'eau sucrée pure ne soit réellement une fermentation qui s'effectue en présence de matières albuminoïdes et minérales (1).

Je donnerai, en terminant ce chapitre, les dosages d'azote des divers matériaux azotés d'une fermentation alcoolique où la levûre était aussi épuisée qu'il est possible.

Dans une fermentation où l'on avait employé pour faire fermenter 100 grammes de sucre, $1^{gr},198$ de levûre lavée (poids de matière sèche, la proportion d'azote de cette levûre étant de 9,77 pour 100), on a recueilli 1,745 de levûre après la fermentation. Cette levûre renfermait 5,5 pour 100 d'azote. Le résidu extractif du liquide fermenté insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther pesait 0,600 et contenait 3,8 pour 100 d'azote.

La matière extractive souillant le succinate de chaux pesait 0,500 et ne contenait que $\frac{1}{2}$ pour 100 d'azote. Purifiée, elle n'en contient pas.

Ces dosages d'azote ont été effectués sur les produits de la fermentation où j'ai le plus épuisé la levûre, et l'on voit que la levûre après la fermentation contenait encore une forte proportion d'azote. D'ailleurs sa diminution, comparée à celle de la levûre brute employée, s'explique immédiatement en remarquant d'une part que 1,198 sont deve-

---

(1) Les faits qui précèdent soulèvent la question intéressante de savoir s'il se fait autant de globules nouveaux avec un poids donné de levûre qu'avec la partie immédiatement soluble d'un poids égal de cette levûre, agissant tous deux respectivement sur une même quantité de sucre.

Il n'est pas douteux que les globules adultes peuvent continuer leur vie pendant un certain temps et décomposer du sucre sans bourgeonner et sans se multiplier. Mais il n'est pas moins certain qu'il s'en forme beaucoup de nouveaux et que c'est à ces derniers qu'est due, pour une bonne part, la transformation du sucre. Ainsi il est facile de voir, fixée sur les parois verticales du vase de verre où s'effectue une fermentation, beaucoup de cette levûre nouvelle formée pendant la fermentation même aux dépens de la partie minérale et azotée soluble de la levûre, primitivement ajoutée à la liqueur.

nus 1,700 aux dépens du sucre, matière dépourvue d'azote; et de l'autre que ce même poids de levûre 1,198 a diminué en cédant au liquide de la matière azotée soluble, puisqu'on retrouve 0,600 de produits solubles; s'ils ne viennent pas entièrement de la levûre, ils sont fournis par elle en bonne part, puisqu'ils sont azotés. C'est là la double cause de la diminution de l'azote de la levûre pendant la fermentation : 1° augmentation de poids par le fait du sucre; 2° diminution de poids par le fait de la solubilité de certains principes azotés de la levûre (1).

(1) Les figures ci-contre représentent :

La *fig.* 7, de la levûre en voie de formation rapide dans de l'eau sucrée mêlée de matières albuminoïdes et minérales. Les globules sont translucides,

Fig. 7.

peu ou point granuleux, à contours très-nets. Les bourgeonnements sont nombreux. Il n'y a presque pas de globules isolés. On ne voit guère que des paquets rameux de globules en chapelets.

La *fig.* 8, de la levûre fraîche sortant de la brasserie, à contours très-accusés, se dessinant en noir dans le champ du microscope. Les granulations

Fig. 8.

sont encore peu distinctes. Il n'y a pas de bourgeons. Les globules sont presque tous disjoints et libres.

La *fig.* 9, de la levûre à peu près épuisée. Beaucoup de globules très-granuleux dont les contours sont à peine sensibles. Il y a en apparence deux en-

Fig. 9.

§ V. — *Dans toute fermentation alcoolique une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de cellulose.*

Le fait de la production de la levûre alcoolique dans un milieu composé de sucre pur et de phosphates montre toute la part que le sucre prend à la formation de la levûre au moins dans ces conditions particulières.

Il ne peut être douteux : 1° que la cellulose de la levûre soit constituée par les éléments du sucre, 2° que l'ammoniaque se combine avec une autre partie du sucre pour former les matières albuminoïdes solubles et insolubles des globules.

Les choses se passent-elles d'une manière analogue dans le cas de la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes ?

Les expériences dans le détail desquelles j'entrerai tout à l'heure ne laisseront à cet égard aucun doute. Elles établissent en effet qu'il y a plus de cellulose dans la levûre après qu'avant la fermentation. De telle sorte qu'en les rap-

---

veloppes. On ne peut dire si elles existent réellement, ou s'il n'y en a qu'une seule très-épaisse, dont on distinguerait la paroi interne et la paroi externe.

M. Mitscherlich s'exprime ainsi dans son Mémoire du tome VII des *Annales* que j'ai déjà cité : « Quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation. »

Plus loin, à la page 31, il ajoute : « En employant des globules de ferment parfaits pour provoquer la fermentation du sucre, je n'ai pas remarqué qu'ils se dévelopassent. »

Ces observations de M. Mitscherlich sont complétement en désaccord avec les miennes : 1° les globules adultes parfaitement organisés s'altèrent profondément pendant la fermentation ; 2° les globules parfaits se développent, se multiplient, pendant la fermentation de l'eau sucrée pure ou dans l'eau sucrée mêlée aux matières albuminoïdes.

prochant de celles dont je viens de rappeler les résultats, elles rendent extrêmement probable, sinon certain, que toute la cellulose des globules de levûre est constituée par les éléments du sucre (1).

Que se passe-t-il d'autre part entre le sucre et les matières albuminoïdes, quand le sucre fermente en présence de ces matières? Y a-t-il encore une fixation du sucre comme cela avait lieu indubitablement avec l'ammoniaque? Les matières albuminoïdes solubles des globules ne sont-elles pas par elles-mêmes aptes à entrer dans la constitution des globules, à s'y fixer à l'état solide, uniquement par une sorte de changement isomérique? Faut-il, comme dans le cas de l'ammoniaque, que le sucre intervienne, les modifie en leur cédant tout ou partie de ses éléments? C'est là un des points les plus délicats de ces études. Il y aurait témérité à assimiler à priori les deux modes de fermentation avec ammoniaque et avec matières azotées complexes, et d'affirmer par analogie que le sucre doit intervenir aussi dans le second cas pour modifier les matières albuminoïdes et les rendre propres à la nourriture des globules. Nous verrons cependant que l'augmentation de poids de la levûre due à la cellulose fixée ne suffit pas pour rendre compte de l'augmentation de poids totale de la levûre pendant la fermentation; c'est-à-dire que si l'on ajoute au poids de la levûre employée tout le poids de cellulose fixée pendant la

---

(1) J'ai reconnu dans le cours de mes recherches un genre de fraude que je crois récent, employé par quelques marchands de levûre, et contre lequel il faut se prémunir. Il consiste dans une addition quelquefois considérable de fécule de pommes de terre dans la levûre de bière destinée aux boulangers. Un examen microscopique de la levûre en avertit bien facilement. Les grains de fécule se dissolvent pendant la fermentation, mais en quantité très-minime, contrairement à ce que l'on aurait pu présumer, puisque le liquide s'acidifie progressivement. Dans les fermentations de longue durée on voit nettement beaucoup de globules de fécule rongés à la surface et en partie dissous et désagrégés.

fermentation, on n'atteint pas le poids total de la levûre et de sa partie soluble tel qu'on le trouve après que la fermentation est achevée.

Il n'est donc pas possible de douter qu'en dehors de la formation de la cellulose une partie sensible du sucre se fixe sur la levûre. Mais s'y fixe-t-elle en modifiant la matière azotée, comme dans le premier cas elle se fixe sur l'ammoniaque pour la rendre apte à entrer dans le corps des globules ?

Je suis porté à le croire, mais il y aurait imprudence à l'affirmer. Je n'ai pas de preuves décisives. Ainsi la différence entre l'augmentation totale du poids de la levûre et le poids de cellulose fixé pourrait s'expliquer par la production d'un ou plusieurs corps particuliers dont aucun n'interviendrait dans les modifications que subissent les matières azotées.

Cette étude de l'influence des matières hydrocarbonées dans la formation des substances albuminoïdes offre un grand intérêt ; mais elle est bien délicate et les faits demandent à être interprétés avec beaucoup de prudence.

Ces conditions générales étant posées, étudions la proportion de cellulose de la levûre avant et après la fermentation.

J'ai mis en fermentation :

100 grammes de sucre.
750 centimètres cubes d'eau environ.
2,626 levûre (poids de matière seche).

Après la fermentation, qui a duré vingt jours, j'ai recueilli $2^{gr},965$ de levûre (poids de matière sèche). J'ai alors fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu de 20 fois son poids d'eau pendant plusieurs heures (de six à huit heures) deux poids déterminés de la levûre fermentée et de la même levûre avant la fermentation.

Le poids de la levûre fermentée était de 1,707 et le poids

de la levûre non fermentée de 1,730 pris à 100 degrés.

Les résidus insolubles dans l'acide sulfurique ont été recueillis sur des filtres tarés et desséchés à 100 degrés. Quant aux liqueurs, après avoir saturé leur acide par le carbonate de baryte à l'ébullition, j'ai déterminé la proportion de sucre qu'elles contenaient, tant par la liqueur de Fehling, que par la quantité d'acide carbonique fourni par la fermentation.

En réduisant les résultats obtenus aux poids de levûre 2,626 et 2,965, on trouve que 2,626 de levûre brute donnent un résidu insoluble azoté égal à 0,391 (soit 14,8 pour 100), et 0,532 de sucre fermentescible; tandis que les 2,965 fournissent un résidu azoté de 0,634 (soit 21,4 pour 100), et 0,918 de sucre fermentescible. Il résulte de là :

1°. Que dans la fermentation de 100 grammes de sucre opérée par 2,626 de levûre de bière, il s'est fixé environ 0,4 de matière hydrocarbonée transformable par l'acide sulfurique étendu en sucre fermentescible;

2°. Qu'il y a une augmentation sensible de celles des matières azotées qui sont insolubles dans l'acide sulfurique étendu.

Ce dernier résultat est une preuve nouvelle que pendant la fermentation il y a fixation à l'état insoluble des matières albuminoïdes solubles que renferme la levûre active.

Il restait à savoir si par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu j'avais bien dissous toute la cellulose. Afin de le reconnaître, j'ai déterminé la proportion de cellulose de la levûre brute par la méthode de M. Schlossberger. J'ai dit que M. Schlossberger utilisant la potasse, réactif si souvent employé par M. Payen dans ses recherches pour dissoudre les matières albuminoïdes, avait réussi à enlever celles de la levûre à peu près complétement en laissant pour résidu une matière de la composition de la cellulose et transformable par l'acide sulfurique en sucre fermentescible.

J'ai traité par la potasse trois portions de levûre lavée

pesant chacune $4^{gr},757$ après dessiccation à 100 degrés.

La première a été mise en digestion avec de la potasse concentrée de densité égale à 1,25; la deuxième avec une solution à 10 pour 100; la troisième avec une solution à 5 pour 100 de potasse caustique.

Le contact a duré huit jours, et tous les jours on plaçait les flacons pendant deux heures au bain-marie.

On a ensuite filtré et lavé à l'acide acétique, puis desséché les filtres à 100 degrés.

Les résidus insolubles, formés de matière hydrocarbonée transformable en sucre par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu et ne laissant après ce traitement qu'une quantité de matière à peine sensible, ont été dans les trois essais de 17,77, 19,29, et 19,21 pour 100 du poids de levûre sèche.

Or les 0,532 de sucre fournis sans l'intermédiaire de l'action de la potasse par $2^{gr},626$ de levûre correspondent à 20,2 pour 100 du poids de la levûre. L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu avait donc bien enlevé toute la cellulose.

Les résultats qui précèdent accusent une proportion de cellulose dans la levûre moindre que celle donnée par M. Payen; mais je ferai observer d'une part que le dosage effectué par M. Payen paraît avoir été indirect, et il est bien évident d'autrepart, d'après tout ce que nous venons de dire, que la proportion de cellulose de la levûre varie avec son âge et son action plus ou moins prolongée sur le sucre. Ainsi nous venons de reconnaître que la levûre recueillie après la fermentation avait fourni 0,918 de sucre pour un poids de matière égal à 2,965, ce qui indique 31,9 pour 100 de cellulose, nombre plus élevé de 11 pour 100 qu'il n'était avant la fermentation.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer que cette augmentation considérable du poids de la cellulose dans la levûre pendant qu'elle exerce son action sur le sucre, est encore

une preuve à ajouter à toutes celles que j'ai données de la vie de la levûre pendant la fermentation alcoolique.

§ VI. — *Dans toute fermentation alcoolique une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de matières grasses.*

Depuis longtemps Braconnot a signalé la présence de matières grasses dans la lie, qui n'est autre chose, pour une bonne partie, que de la levûre de vin. L'analyse précédemment citée de M. Payen donne 2 pour 100 de matières grasses dans la levûre de bière.

On croit généralement que les substances grasses de la levûre sont empruntées aux substances grasses de l'orge ou des autres corps qui servent à préparer la levûre. J'ai reconnu par une expérience directe, très-facile à reproduire, que pendant la fermentation la levûre forme elle-même sa graisse à l'aide des éléments du sucre.

Je mêle à de l'eau sucrée, préparée avec du sucre candi très-pur, de l'extrait d'eau de levûre limpide traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther. A la solution mixte j'ajoute comme semence une quantité pour ainsi dire impondérable de globules frais de levûre. Ils se multiplient, le sucre fermente, et j'arrive de cette façon à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances ne contenant pas la plus petite quantité de matières grasses. Or je trouve que la levûre formée dans ces conditions renferme néanmoins de 1 à 2 pour 100 de son poids de corps gras facilement saponifiables et à acides gras cristallisables. Cette graisse ne peut provenir que des éléments du sucre ou des éléments de la matière albuminoïde; mais j'ai constaté d'autre part que la levûre préparée dans un milieu formé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates renferme également de la matière grasse. C'est donc aux éléments du sucre que la matière grasse de la levûre est empruntée.

Ces expériences rappellent par leurs dispositions celles que MM. Dumas et Milne Edwards ont exécutées en

commun pour vérifier les observations de Huber sur l'origine de la cire des abeilles. Elles apportent une confirmation aux vues que M. Dumas a depuis longtemps émises sur la formation possible des matières grasses à l'aide des sucres (1).

§ VII. — *Vitalité permanente des globules de levûre.*

Lorsque j'ai voulu, suivant l'exposition que j'en ai faite dans l'un des précédents chapitres, confirmer les résultats que j'avais obtenus sur la présence de l'acide succinique et de la glycérine dans les liqueurs fermentées par le dosage exact de l'acide carbonique, j'ai rencontré des difficultés singulières. Tantôt j'arrivais à des nombres satisfaisants, tantôt le volume de l'acide carbonique dépassait le résultat calculé, sans qu'aucune explication légitime en pût être trouvée.

Peu à peu, je reconnus que la cause des divergences dans les résultats pourrait bien être due à l'emploi de trop fortes proportions de levûre, que l'on est toujours enclin à exagérer dans les opérations, sur de petites quantités de sucre. Je fus mis sur la voie de la vérité par le fait suivant : Dans un but particulier, qu'il est inutile d'indiquer ici, j'avais mis à fermenter 5 grammes de sucre avec 10 grammes de levûre en pâte équivalant à $2^{gr},155$ de matière sèche, poids de levûre bien supérieur à ce qui est nécessaire pour transformer 5 grammes de sucre. Or je fus très-surpris de voir que cette fermentation ne s'achevait pas très-franchement, et qu'elle avait une tendance à se prolonger par un dégagement de gaz très-faible, comme il arrive quand le sucre est au contraire en grand excès par rapport à la levûre. En outre, la liqueur, étudiée par le réactif cuivrique de Fehling, ne renfermait pas la moindre quantité de sucre, mal-

(1) *Voir* à ce sujet *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VIII, pages 70 et suivantes ; 1843.

gré l'indication contraire donnée par le dégagement de gaz carbonique.

Je disposai alors dans des ballons renversés sur le mercure les fermentations suivantes :

I.	Sucre candi.	1,313
	Levûre de vin dépôt des tonneaux soutirés	6,950
	Eau pure.	9,336
II.	Sucre candi.	1,4425
	Levûre de bière (contenant 2,150, poids de matière sèche).	10,000
	Eau pure.	9,210

Deux jours après, le dégagement de gaz est encore sensible dans les ballons, et cependant le premier renferme 360 centimètres cubes de gaz et le second 387^{cc},5 à 0 degré et 760 millimètres.

Les quantités théoriques, même abstraction faite de l'acide succinique et de la glycérine, sont 341^{cc},8 et 375^{cc},5.

Le gaz, malgré cet excès de volume, était complétement absorbable par la potasse. C'était de l'acide carbonique pur.

Il n'était donc pas possible de douter que dans le cas où l'on emploie une forte proportion de levûre on obtienne un volume de gaz carbonique pur bien supérieur à celui qu'indique l'équation théorique de Lavoisier, qui pèche déjà par excès. Afin de mieux étudier ce phénomène très-inattendu, j'exagérai encore davantage le poids de la levûre. Le résultat des essais que j'entrepris dans cette direction ayant toujours été le même, je ne rapporterai qu'une expérience : 0^{gr},424 de sucre candi ont été mis à fermenter avec 10 grammes de levûre (poids de matière sèche). Le surlendemain le volume total du gaz acide carbonique s'élève à 300 centimètres cubes, près de 3 fois supérieur au volume théorique, qui n'est que de 110 centimètres cubes.

Il y avait un grand intérêt à savoir si cet acide carbonique

en excès était le résultat d'une véritable fermentation alcoolique s'exerçant sur les matières hydrocarbonées de la levûre. A cet effet, j'ai recueilli et distillé tout le liquide mêlé à la levûre et à une certaine quantité d'eau de baryte qui avait servi à reconnaître que le gaz formé était de l'acide carbonique sans mélange d'hydrogène ou d'autre gaz. 50 centimètres cubes de liquide alcoolique ont été recueillis et ont été distillés une seconde fois, et le nouveau liquide étudié à l'aide d'un très-petit alcoomètre. Afin d'être bien sûr des indications de cet alcoomètre, j'ai composé plusieurs liquides avec des mélanges d'eau et d'alcool absolu en poids connus, et j'ai étudié par comparaison ces divers mélanges et le liquide distillé de manière à comprendre celui-ci entre deux liquides de composition connue.

J'ai trouvé ainsi dans le cas présent un peu plus de $0^{gr},6$ d'alcool absolu.

Il s'est donc formé beaucoup plus d'alcool que le sucre employé ne pouvait en fournir et une quantité en rapport avec le volume de gaz carbonique total.

Nous avons bien affaire à une véritable fermentation alcoolique.

Ainsi, lorsque l'on mêle à de la levûre un poids de sucre proportionnellement très-faible, après qu'il a été décomposé, l'activité de la levûre continue, s'exerçant sur ses propres tissus avec une énergie et une rapidité extraordinaires, qui vont se ralentissant de plus en plus.

Ce phénomène offre plusieurs particularités très-dignes d'intérêt :

1°. Si l'on met fin à la fermentation au moment où il y a un volume d'acide carbonique formé égal ou très-peu supérieur à celui qui correspond au poids du sucre employé, on ne trouve plus de sucre dans la liqueur. Il résulte de là que la levûre exerce son action sur le sucre avant de l'exercer sur elle-même. Elle se nourrit de sucre tant qu'il y en a, et lorsqu'il est épuisé, sa vie ne peut s'arrêter subitement

et elle continue aux dépens des matériaux qu'elle trouve dans ses propres tissus.

2°. Il faut noter l'activité considérable de la fermentation secondaire succédant à celle du sucre.

3°. L'effet produit par la levûre sur elle-même n'est pas du tout proportionnel au poids de levûre. Il croit bien plus rapidement. Je vais entrer dans quelques détails sur ce point qui a beaucoup d'importance. M. Thenard et tous les auteurs avec lui recommandent pour obtenir une bonne fermentation alcoolique l'emploi d'une quantité de levûre égale à 20 pour 100 du poids du sucre, soit 5 pour 100 environ si la levûre est prise à l'état sec. On peut augmenter ou diminuer cette proportion de levûre sans qu'il se présente rien de particulier, si ce n'est une durée moindre ou plus grande du phénomène. Il m'est arrivé souvent de faire fermenter le sucre avec 1 pour 100 de son poids de levûre (poids de matière sèche), et encore cette levûre avait été lavée, ce qui diminue son activité. On peut même descendre au-dessous de ce chiffre.

Il semblerait dès lors que, dans tous les cas où l'on dépasse ces doses minima de levûre, une portion de celle-ci restant active et capable d'agir sur de nouveau sucre, devrait exercer sur elle-même ce reste de vie, et que la proportion d'acide carbonique et d'alcool en serait accrue. Il n'en est rien. J'ai porté le poids de levûre jusqu'à 8 pour 100 (poids de matière sèche) ou 40 pour 100 poids de matière en pâte, et je n'ai pas obtenu un volume d'acide carbonique supérieur à celui qu'indique un calcul rigoureux, c'est-à-dire en tenant compte de l'acide succinique et de la glycérine formés pendant la fermentation. Je n'ai pas fait assez d'expériences pour connaître la limite à partir de laquelle la levûre agirait sur elle-même; je crois qu'il faudrait bien aller jusqu'à employer autant de levûre en pâte que de sucre, et qu'avec cette proportion même de levûre il n'y aurait pas sensiblement de différence pour le volume d'acide carbonique (si même il y en avait), avec ce qui se passe

dans les cas ordinaires (1). Il résulte de ces observations qu'un épuisement même faible de la levûre en présence du sucre lui ôte cette activité capable de s'exercer sur les matières hydrocarbonées de ses propres tissus; et elle peut encore transformer du sucre alors qu'elle ne peut plus rendre soluble et transformer la cellulose de ses enveloppes.

Je suis très-porté à interpréter les faits qui précèdent de la manière suivante : La levûre de bière formée à peu près exclusivement de globules arrivés à leur développement normal, adultes si l'on peut s'exprimer ainsi, est mise en présence du sucre. Sa vie recommence. Elle donne des bourgeons. C'est un fait avéré. Y a-t-il assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, assimilent du sucre et la matière albuminoïde des globules mères. Ils arrivent ainsi peu à peu au volume que nous leur connaissons. Voilà l'image fidèle des fermentations lentes ordinaires. Supposons au contraire un poids de sucre de beaucoup insuffisant pour amener les premiers développements à l'état de globules complets ou même de globules formés et visibles, on se trouvera alors dans le cas des expériences que je viens de rapporter, et l'on aura affaire en quelque sorte à des globules mères ayant tous de très-jeunes petits. La nourriture extérieure venant à manquer, les très-jeunes bourgeons vivent alors aux dépens des globules mères.

Les faits qui précèdent ont appelé mon attention sur une circonstance relative à la levûre depuis bien longtemps remarquée et qui, par sa liaison avec ce que nous venons de dire, prend une importance tout autre que celle qu'on lui avait attribuée jusqu'à ce jour. Chacun sait que la levûre délayée dans l'eau pure, surtout en été, laisse dégager des bulles de gaz qui partent des divers points de la masse et viennent crever à la surface du liquide en soulevant avec

(1) Cependant ces proportions doivent varier beaucoup avec l'activité de la levûre.

elles un peu de la levûre déposée. On expliquait ce phénomène, comme tous ceux du même genre, en disant que par l'effet du contact de l'air un mouvement de décomposition commençaitdans la levûre, que la levûre s'altérait. On paraissait d'autant plus autorisé à porter ce jugement, qu'au bout de quelques jours la levûre répand une odeur très-désagréable; que les gaz dégagés renferment beaucoup d'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré en petite quantité, et qu'au microscope une goutte du liquide ou du dépôt se montre remplie d'infusoires, de vibrions, etc.; qu'enfin la levûre perd beaucoup de son énergie.

L'explication que l'on donne de ces phénomènes est loin d'être exacte. Il est bien vrai que la levûre ainsi abandonnée sous l'eau finit par entrer en putréfaction. Mais le premier mouvement gazeux n'est point du tout le commencement de cette putréfaction subséquente. La levûre très-active que l'on délaye dans l'eau porte son activité sur ses propres tissus, et c'est une véritable fermentation qui s'accomplit. Il se produit de l'alcool en quantité extrêmement sensible et du gaz acide carbonique parfaitement pur, et l'on voit les globules s'altérer absolument comme il arrive dans le cas des fermentations alcooliques ordinaires. Que le gaz carbonique soit pur, rien de plus facile que de le reconnaître en plaçant la bouillie dans un tube renversé plein de mercure; pour l'alcool, il suffit de déterminer la quantité d'alcool de la levûre le premier, le deuxième, le troisième, le quatrième jour. La proportion d'alcool presque insignifiante le premier jour, si l'on a lavé la levûre et rejeté les eaux de lavage, augmente progressivement, et tant que le microscope n'accuse que la présence de la levûre de bière, c'est une véritable fermentation alcoolique qui s'opère. Le gaz hydrogène n'apparaît, la formation de l'alcool ne s'arrête qu'après les premiers jours, alors que le microscope fait voir diverses levûres, notamment la levûre lactique et des infusoires.

C'est là précisément le phénomène que nous avons étudié tout à l'heure, mais dans des conditions où il était exagéré par l'effet de la fermentation de la petite quantité de sucre qui l'avait précédé.

Ces observations me paraissent avoir une utilité réelle. Non-seulement elles nous donnent la clef des altérations spontanées de la levûre, en dehors de toute putréfaction, elles montrent en outre que la vie de cette espèce de mycoderme se déclare dès que les conditions de température et d'humidité sont convenables. Comme une graine toujours prête à germer, la levûre, si elle a la température et l'eau nécessaires, vit aux dépens de sa propre substance, et sa vie se manifeste par l'acte physiologique qui la caractérise : la formation de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide succinique, et de la glycérine (1). Vient-on à placer cette levûre en présence du sucre, elle ne fait que continuer cette vie qui n'est jamais suspendue, mais alors elle en accomplit toutes les phases avec une bien plus grande énergie apparente, parce que dans le même temps la somme de vie et d'organisation est incomparablement accrue.

§ VIII. — *Applications de quelques-uns des résultats de ce Mémoire à la composition des liquides fermentés. Études particulières sur le vin.*

Nous avons reconnu que la glycérine et l'acide succinique étaient des produits constants de la fermentation alcoolique. Ils doivent donc exister dans tous les liquides qui ont subi cette fermentation, tels que le vin, la bière, le cidre, etc..., et on les y trouve en effet, bien que jusqu'ici les nombreuses

---

(1) Si l'on place sur le porte-objet du microscope une très-petite cuve de verre renfermant de la levûre jeune translucide, peu ou point granuleuse intérieurement, délayée dans l'eau pure, sans la moindre addition de sucre, on la voit, dans l'espace de quelques heures, devenir progressivement granuleuse et dégager du gaz acide carbonique pur. Il s'y forme des vacuoles internes et des granulations pareilles à celles qui s'y produisent lorsqu'elle agit directement sur les sucres.

analyses de ces liqueurs fermentées ne les aient pas encore signalés. Les matières extractives, incristallisables, que ces liqueurs renferment toujours, ont masqué leur présence.

Je n'ai fait d'études particulières que sur le vin, la plus utile et la plus répandue en France des boissons alcooliques.

Voici le procédé dont je me suis servi pour extraire la glycérine et l'acide succinique du vin : 250 centimètres cubes du vin sont décolorés par 20 grammes de charbon animal; on filtre et on lave bien le charbon sur le filtre. Le liquide filtré est évaporé doucement, et lorsque son volume est réduit à 100 centimètres cubes environ, on le traite par quelques grammes de chaux éteinte pour saturer tous les acides. On achève l'évaporation dans le vide sec. La masse qui reste est traitée dans la capsule même où elle se trouve, ou mieux encore dans un mortier, par le mélange d'alcool et d'éther dont il a été question dans le cours du Mémoire, formé de 1 partie d'alcool à 90 ou 92 degrés, et 1 $\frac{1}{2}$ partie d'éther rectifié à 62 degrés.

Ce traitement est assez difficile, parce qu'une partie du résidu est plastique; mais peu à peu il se grumelle et on peut broyer le tout. Chaque portion du lavage est jeté sur le filtre, et le liquide éthéré est évaporé avec les précautions que j'ai indiquées, dans une capsule tarée dont la dessiccation s'achève dans le vide sec.

La glycérine ainsi préparée est à peu de chose près pure, ainsi que le prouvent son analyse et sa saveur (elle ne renferme pas plus de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de matières étrangères.

Voici un tableau de quelques analyses faites en suivant ces indications.

Les nombres donnés pour l'acide succinique ont été déduits par le calcul de ceux de la glycérine en prenant pour rapport de ces deux produits celui qui a été le plus ordinaire dans toutes les fermentations que j'ai analysées : 3,5 de glycérine pour 0,7 d'acide succinique environ.

J'ai retiré de chacun des vins inscrits au tableau de l'acide succinique cristallisé et pur; mais dans le dosage

exact de cet acide, j'ai trouvé des difficultés que je n'ai pas encore levées entièrement pour le séparer sans perte de tous les autres matériaux du vin. J'aurai l'occasion de revenir sur ce détail intéressant.

	QUANTITÉ de glycérine par litre déduite de l'analyse faite sur 1 quart de litre.	QUANTITÉ d'acide succinique par litre, calculée d'après les proportions de glycérine.	QUANTITÉ d'alcool. Poids pour 100 cent. cubes de vin.
	gr	gr	gr
Vin vieux de Bordeaux. (Bonne qualité.)......	7,412	1,48	7,5
Vin de Bordeaux ordin...	6,97	1,39	7,35
Vin de Bourgogne vieux. (Bonne qualité.).......	7,34	1,47	8,1
Vin de Bourgogne ordin.	4,34	0,87	7,8
Vin d'Arbois vieux. (Bonne qualité.).............	6,75	1,35	9,0

La proportion de glycérine trouvée dans le bourgogne ordinaire est très-faible. Je serais porté à croire que ce vin avait été additionné d'eau et d'alcool, ce qui diminue les proportions de la glycérine et de l'acide succinique.

Les vins dont la fermentation a enlevé tout le sucre donnent une quantité d'extrait qui varie, suivant les auteurs, de 15 à 25 grammes par litre. Plus du tiers, souvent près de la moitié des matériaux solides du vin étaient donc inconnus jusqu'à ce jour, et les plus importants sans contredit. Tout le monde sera porté à attribuer à la glycérine, principe essentiel des matières grasses, une part utile dans les propriétés bienfaisantes du vin. La présence de la glycérine dans le vin, où elle est associée à des matières albuminoïdes et à des phosphates, mérite l'attention sérieuse des physiologistes. L'acide succinique, malgré sa proportion relativement faible, est loin d'être négligeable. La saveur de cet acide a quelque chose d'étrange, et en mélangeant de l'eau, de l'alcool, de la glycérine et de l'acide succinique dans les proportions de la fermentation, on est surpris de

sentir à quel degré ces mélanges rappellent le vin. On acquiert ainsi la conviction que la saveur propre à cette boisson, dans ce qu'elle a de plus *sui generis,* est due pour une part essentielle à l'acide succinique.

La proportion de glycérine trouvée dans ces diverses espèces de vin, mise en rapport avec la teneur en alcool de laquelle on peut déduire approximativement le poids primitif de sucre du moût de raisin, paraît indiquer que dans la fermentation du moût de raisin il se forme bien plus de glycérine et d'acide succinique que dans les fermentations ordinaires. Cette circonstance peut tenir à diverses causes. On aurait pu croire, par exemple, que la levûre du raisin était une variété particulière de levûre alcoolique, ayant son action spéciale et un peu différente des variétés d'une autre origine. Afin de vérifier cette présomption, j'ai fait venir d'un vignoble du Jura de la levûre de vin de la récolte de 1858. Cette levûre n'était autre que le dépôt resté dans un tonneau de vin blanc après le soutirage dans les premiers jours de mars. J'ai lavé cette lie sur un filtre. Elle avait au microscope l'aspect de la levûre de bière. Ses globules étaient très-granuleux. Elle différait un peu de la levûre de bière ordinaire par la grosseur inégale de ses grains. Mais il n'y avait pas du tout de globules très-petits, et aucune trace de levûre lactique ni de corps étrangers.

L'activité de cette levûre était de force moyenne.

50 grammes de sucre candi ont été mis à fermenter avec 10 grammes de cette levûre renfermant à l'état sec $3^{gr},785$ de matière.

Le 7 et le 9 avril la fermentation fut terminée. Plus du tout de sucre à la liqueur cuivrique. Au microscope, ni levûre lactique, ni levûre quelconque étrangère. La fermentation a donc été franchement et entièrement alcoolique.

J'ai recueilli après la fermentation :

1°. $2^{gr},750$ de levûre desséchée à 100 degrés.

2°. $1^{gr},576$ de matières extractives, insolubles dans le mélange éthéré, celle qui accompagne le succinate de chaux comprise.

La somme 2,750 + 1,576 est égale à 4,326. Si on soustrait les 3,875 de levûre sèche employée, on trouve 0,541 de différence. Ainsi pour 50 grammes de sucre il s'est fixé sur cette levûre de vin 0,541 de cellulose et d'autres matières, soit 1,182 pour 100 de sucre. Ce résultat s'accorde très-bien avec ceux des fermentations avec levûre de bière ordinaire, bien qu'il y ait des différences sensibles dans la proportion des matières solubles et insolubles de ces levûres de bière et de vin. Cela ressort des nombres mêmes que j'ai donnés. Quant à l'acide succinique, j'en ai trouvé $0^{gr},433$, calculé d'après le poids de chaux nécessaire à la saturation. Enfin le poids de glycérine déterminé avec de grands soins a été égal à 1,833.

Ces nombres correspondent en les doublant à 0,866 d'acide succinique et 3,666 de glycérine pour 100 de sucre. Ils se rapprochent beaucoup de ceux que l'on trouve dans les fermentations lentes avec levûre des brasseries, et ils sont un peu supérieurs au contraire à ceux des fermentations rapides.

Ainsi, la levûre de vin fournit les mêmes résultats que la levûre de bière. Ce serait donc plutôt aux conditions particulières du milieu pendant la fermentation du moût de raisin qu'il faudrait attribuer la forte proportion de glycérine et d'acide succinique que nous avons trouvée dans le vin, ou à quelque autre circonstance inconnue.

Quoi qu'il en soit, l'étude que nous venons de faire de certaines variétés de vin et des produits de la fermentation par la levûre du raisin, apporte une confirmation précieuse de la vérité de quelques-uns des principaux résultats de ce Mémoire.

Quant à l'interprétation de l'ensemble des faits nouveaux que j'ai rencontrés dans le cours de ces recherches, j'ai la confiance que quiconque les jugera avec impartialité reconnaîtra que la fermentation alcoolique est un acte corrélatif de la vie, de l'organisation de globules, non de la mort ou

de la putréfaction de ces globules, pas plus qu'elle n'apparaît comme un phénomène de contact où la transformation du sucre s'accomplirait en présence du ferment sans lui rien donner ni lui rien prendre.

C'est par ces lignes que je terminais déjà mon Mémoire relatif à la découverte de la levûre lactique, production organisée entièrement comparable à la levûre alcoolique, et à la présence de laquelle sont dus tous les phénomènes de fermentation lactique, comme à la levûre ordinaire doivent être rapportés les divers phénomènes de fermentation alcoolique.

SUR LES PROPRIÉTÉS OXYDANTES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

Par M. BERTHELOT.

Un grand nombre de matières jouissent, au moment où elles s'oxydent, de la propriété de déterminer l'oxydation simultanée de certaines substances que l'oxygène de l'air, agissant isolément, serait impuissant à oxyder. Ces phénomènes d'oxydation indirecte semblent jouer un rôle essentiel dans les réactions sur lesquelles repose la photographie; ils se retrouvent sans doute fréquemment dans la végétation des plantes et dans la nutrition des animaux; car tous ces effets s'accomplissent à la température ordinaire et sans le concours des réactifs puissants que l'on est habitué à mettre en œuvre dans les laboratoires.

C'est pour tâcher d'éclairer quelques points relatifs à cet ordre si intéressant de phénomènes que j'ai entrepris des recherches sur les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine. Cette essence les possède d'une manière très-

marquée, et c'est en même temps un composé organique suffisamment défini pour se prêter à une étude précise. Je rappellerai seulement que ses propriétés oxydantes ont été découvertes et étudiées par M. Schönbein; M. Kuhlmann a publié diverses recherches sur la même question. En la reprenant à mon tour, j'ai fait un grand nombre d'expériences dont plusieurs ont amené des résultats définitifs, tandis que d'autres sont encore trop incomplètes pour en parler ici.

Voici les questions que je vais discuter aujourd'hui :

1°. Quelles sont l'intensité et les limites des oxydations indirectes provoquées par l'essence de térébenthine ?

2°. Dans quelles conditions l'essence peut-elle acquérir ou perdre ses propriétés oxydantes?

3°. Quelle est la relation véritable entre l'essence qui détermine l'oxydation et l'oxygène qui en est l'agent?

I.

La décoloration de l'indigo est l'une des oxydations les plus frappantes parmi celles que l'essence de térébenthine est apte à provoquer. Elle a été découverte par M. Schönbein, qui a signalé également l'oxydation de l'acide sulfureux, celle de divers métaux, etc., sous cette même influence. J'ai observé que cette essence peut oxyder aussi le pyrogallate de potasse, le sucre et probablement le mercure.

Parmi ces divers phénomènes, j'ai particulièrement examiné avec détail l'oxydation de l'indigo et celle du pyrogallate de potasse, et j'ai tâché de les préciser par des mesures, de façon à en déterminer l'intensité et les limites.

1°. *Indigo*. — On constate rapidement le phénomène en faisant bouillir dans un matras une solution aqueuse et étendue de sulfate d'indigo, avec de l'essence de térébenthine

distillée depuis plusieurs semaines; on agite vivement le tout : au bout de quelques minutes l'indigo se trouve décoloré. Si l'on opère avec une liqueur aqueuse à peine teintée de bleu, la décoloration est presque immédiate. J'ai cherché combien un volume déterminé d'essence pouvait décolorer de volumes d'une solution titrée d'indigo.

J'opérais d'abord en ajoutant cette solution par petites quantités, faisant bouillir et attendant la décoloration complète, avant d'ajouter une nouvelle proportion d'indigo. L'expérience ainsi dirigée se prolonge pour ainsi dire indéfiniment; la décoloration devient de plus en plus lente, sans cesser pourtant de se produire et sans qu'il soit possible tout d'abord d'en assigner le terme, même au bout de plusieurs semaines. Mais je me suis aperçu que l'expérience ainsi conduite et prolongée comporte deux causes d'erreur fort graves au point de vue des mesures. En effet, une ébullition d'aussi longue durée finit par volatiliser presque toute l'essence; et le reste se résinifie d'autant plus vite, que l'on opère à 100 degrés.

J'ai alors cherché si l'expérience pouvait se faire à froid, de façon à permettre de la prolonger sans perte de matière. Or il suffit d'agiter l'essence avec la solution d'indigo pendant un temps suffisant, pour décolorer celle-ci, même à la température ordinaire. Au commencement de l'expérience, le temps nécessaire pour obtenir la décoloration est plus long qu'à 100 degrés; mais cet inconvénient est bien vite compensé. Il n'est point nécessaire d'ailleurs d'agiter continuellement le mélange, car la décoloration se fait d'elle-même au bout d'un certain temps. Ces faits posés, voici comment j'ai opéré :

Dans un flacon de 10 litres, j'ai introduit 5 centimètres cubes d'essence de térébenthine rectifiée depuis quelques semaines, 50 grammes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution titrée d'indigo. Ces 100 centimètres cubes exi-

geaient pour leur décoloration 50 centimètres cubes de chlore (1), c'est-à-dire 25 centimètres cubes d'oxygène. Le tout a été maintenu à une température comprise entre 20 et 30 degrés pendant huit mois. On ajoutait l'indigo par fraction de 50 centimètres cubes, ou moins, au fur et à mesure de la décoloration.

Voici la marche de l'expérience commencée le 29 novembre 1858, terminée le 13 juillet 1859.

Au bout de sept jours, 5 centimètres cubes d'essence ont décoloré 400 centimètres cubes de solution d'indigo, volume équivalent à 100 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire que

En	7	jours 1 volume d'essence a déterminé l'absorption de	20	volumes d'oxygène ;
En	16	jours l'absorption s'élevait à	40	»
En	25	»	60	»
En	37	»	80	»
En	63	»	102	»
En	77	»	108	»
En	160	»	135	»
En	182	»	146	»
En	220	»	168	»

La décoloration n'a pas pu être poussée plus loin. A ce moment l'essence paraissait complétement résinifiée et avait perdu toutes ses propriétés.

On peut se demander si, dans les conditions de temps qui viennent d'être signalées, l'action seule de l'air et de la lumière ne serait pas efficace pour décolorer l'indigo. Pour répondre à ce doute, j'ai versé dans un quart de litre d'eau une seule goutte de la solution d'indigo employée dans les expériences précédentes, et j'ai abandonné le tout dans des

(1) Déduit du volume de chlorure de chaux titré, qui était nécessaire pour produire la décoloration de l'indigo.

conditions d'aération et de lumière aussi identiques que possible avec celles où se trouvait l'essence sur laquelle j'opérais. La liqueur demeura sans aucun changement pendant plusieurs mois (1).

Pour se rendre un compte plus précis de l'oxydation de l'indigo déterminée par l'essence de térébenthine, on peut comparer la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo dans un intervalle de temps déterminé avec cet intervalle lui-même.

TEMPS.	VOLUME ABSORBÉ.	VOLUME ABSORBÉ en un jour.
7 jours (décembre)........ ...	20	2,9
9 jours (décembre)............	20	2,2
9 jours (décembre)............	20	2,2
12 jours (décembre)............	20	1,7
26 jours (janvier).............	22	0,85
14 jours (janvier).............	6	0,43
83 jours (février, mars, avril)....	27	0,31
22 jours (mai).................	11	0,50
38 jours (juin, juillet)..........	22	0,58

On voit par là que l'absorption d'oxygène a été la plus active au début, que sa vitesse a décru rapidement presque jusqu'au dixième de sa valeur primitive, puis qu'elle a augmenté de nouveau, jusqu'à atteindre le cinquième de cette valeur, moment où elle est parvenue à son terme définitif. Il est possible que cette oscillation singulière soit

(1) Au bout de ce temps des moisissures apparurent et la décoloration s'opéra en peu de jours. Je signale ce fait pour ne rien omettre. Mais c'est là un phénomène dû à une cause étrangère et qui ne se produit point quand le liquide est recouvert par une couche d'essence de térébenthine. Cependant il paraît que d'autres observateurs ont remarqué la décoloration spontanée des solutions d'indigo sous l'influence de la lumière solaire. Ce point mérite d'être éclairci.

due à l'époque même des expériences; car elles ont été commencées en hiver, poursuivies au printemps, terminées en été, sans que l'on ait pris de précautions spéciales pour éviter les variations survenues dans la température et dans la lumière ambiantes.

Comparons encore la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo sous l'influence de l'essence avec le poids de cette essence et avec son équivalent.

Un centimètre cube d'essence détermine l'absorption par l'indigo de 168 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire que 1 gramme d'essence répond à $0^{gr},27$ d'oxygène absorbé. Si l'on remarque que 1 centimètre cube d'essence exigerait pour être changé en eau et en acide carbonique 2 litres d'oxygène, on reconnaît que la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo s'élève au douzième de la proportion nécessaire pour brûler complétement l'essence : autrement dit, 1 équivalent d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, détermine l'absorption par l'indigo de 4,7 équivalents d'oxygène.

Ces diverses formules donnent une idée de l'intensité et des limites des propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine vis-à-vis de l'indigo.

2°. *Pyrogallate de potasse.* — L'essence de térébenthine peut déterminer l'oxydation du pyrogallate de potasse. Pour observer cette oxydation, on doit évidemment l'effectuer à l'abri du contact de l'air, dont l'oxygène agit déjà sur le pyrogallate. L'oxydation de ce principe par l'essence est immédiate et elle atteint au bout de quelques instants sa limite extrême; par conséquent elle se prête aisément à servir de mesure à la proportion d'oxygène actif unie à l'essence. J'y reviendrai tout à l'heure sous ce point de vue.

On voit par là que non-seulement l'essence oxyde, dans une liqueur acide, l'indigo, substance non oxydable par l'oxygène de l'air, mais que cette même essence oxyde,

dans une liqueur alcaline, l'acide pyrogallique, substance oxydable par l'oxygène de l'air.

3°. *Mercure.* — L'essence active jouit de la propriété d'émulsionner et d'éteindre le mercure par le fait seul de l'agitation. En même temps se développe une poudre noire qui semble formée par du protoxyde.

Cette propriété est très-caractéristique; c'est elle qui permet de reconnaître le plus rapidement si l'essence jouit des propriétés oxydantes. J'ai cherché à recueillir la poudre noire qui précède pour la soumettre à l'analyse. Dans ce but, je l'ai isolée, autant que possible, par lévigation, puis je l'ai lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et enfin séchée à la température ordinaire.

Chauffée dans un tube, elle a dégagé du mercure métallique et une petite quantité d'acide carbonique. Ce gaz était sans doute produit par la réaction de l'oxygène fixé sur le métal et de quelque matière organique non éliminée par les lavages. Je n'ai point réussi à recueillir cette poudre noire en quantité suffisante pour la soumettre à un examen plus approfondi.

La fixation de l'oxygène sur le mercure sous l'influence de l'essence de térébenthine, si elle était bien constatée, pourrait être rapprochée de la formation du protoxyde de mercure signalée dans la préparation de l'onguent gris. On sait que cet onguent se prépare en broyant un mélange de mercure et d'axonge; or l'axonge renferme de l'oléine, laquelle possède des propriétés oxydantes indirectes analogues à celles de l'essence de térébenthine.

L'essence qui est apte à oxyder l'indigo, n'agit point sur la teinture de tournesol dans les mêmes conditions. Je n'ai pas observé davantage la formation de l'acide nitrique sous l'influence de l'essence, aux dépens des éléments de l'air en opérant, soit avec de l'eau pure, soit avec un lait de chaux, toujours avec le concours du temps.

4°. *Sucre.* — En abandonnant dans un grand flacon une

solution étendue de sucre de canne avec un peu de chaux éteinte, le tout placé sous une couche d'essence, j'ai obtenu une proportion notable d'acide oxalique. Une portion du sucre de canne est demeurée inaltérée. L'expérience a duré sept mois.

On remarquera cette métamorphose du sucre en acide oxalique, car elle s'effectue sous une influence comparable à celles qui peuvent agir dans la végétation.

II.

Voici comment on communique à l'essence ses propriétés oxydantes.

1°. Il suffit d'abandonner l'essence récemment distillée à elle-même, dans un vase à demi rempli, pour lui faire acquérir les propriétés oxydantes caractéristiques.

2°. L'influence de la lumière solaire est utile; mais elle n'est nullement indispensable; car l'essence acquiert ces propriétés, même dans l'obscurité relative d'une armoire fermée.

3°. Le temps nécessaire n'est pas très-long; car l'essence, privée de cette aptitude oxydante, ne paraît jamais l'être d'une manière absolue, si l'on n'a pas soin d'exclure le contact de l'air. Seulement, dans ces conditions, au lieu de décolorer à chaud l'indigo en quelques minutes, elle le décolore dans l'espace d'une demi-heure, d'une heure, ou tout au plus de quelques heures. Pour bien constater ces effets, il est nécessaire d'opérer avec une proportion d'indigo à peine suffisante pour donner à l'eau une teinte bleuâtre à peine perceptible. La solution ainsi teintée est dans les conditions les meilleures possibles pour accuser avec sensibilité le phénomène cherché.

4°. L'essence douée des propriétés oxydantes les conserve pendant plusieurs années et probablement jusqu'à sa résinification totale.

L'essence qui possède les propriétés oxydantes peut en être privée par plusieurs méthodes.

1°. En la portant à la température de l'ébullition (160 degrés). Dans ces conditions, elle ne dégage point d'oxygène, comme on l'établira plus loin ; dès lors il est probable que par le fait de l'ébullition, elle s'unit d'une manière définitive avec l'oxygène qu'elle renfermait jusque-là sous une forme transitoire.

2°. En agitant l'essence dans un vase clos ou sur le mercure avec du pyrogollate de potasse; la destruction des propriétés actives est immédiate.

3°. En agitant à froid ou à 100 degrés, avec un excès de teinture d'indigo, l'essence contenue dans un vase scellé et privé d'air. Pour anéantir ainsi les propriétés actives de l'essence, il est nécessaire de prolonger l'action de l'indigo pendant une demi-journée ou même pendant un jour entier.

L'essence dépouillée de ses propriétés oxydantes cesse d'agir sur l'indigo, sur le mercure et sur le pyrogallate de potasse, pourvu qu'elle n'ait pas le contact de l'air dans l'intervalle. Pour constater nettement cette inactivité, il est nécessaire d'ouvrir sur le mercure les vases qui renferment l'essence rendue inactive et de transvaser celle-ci à l'abri de tout contact de l'air, par exemple à l'aide de la pipette Doyère. Si l'on veut éviter également le contact du mercure, on ouvre sur l'eau bouillie ou saturée d'acide carbonique pur et on transvase dans des flacons ou dans des matras remplis d'acide carbonique.

J'ai cherché s'il y avait quelque différence physique entre l'essence active et la même essence rendue inactive; mais je n'ai trouvé aucune différence sensible. Les pouvoirs rotatoires notamment sont les mêmes dans les deux cas.

Voici les nombres observés, dans les mêmes conditions :

Essence type : Déviation de la teinte de passage....	15°,3
La même ayant oxydé l'indigo à 100 degrés avec le concours de l'air..........................	15°,0
La même, ayant épuisé son action sur l'indigo à 100 degrés dans un matras scellé et devenue ainsi inactive....................................	15°,2
La même, ayant épuisé son action à froid sur l'indigo dans un matras scellé et devenue ainsi inactive...	15°,3

Cette identité de propriété me paraît due à la circonstance suivante : la portion vraiment active de l'essence ne comprend point la totalité de la masse, mais seulement une fraction extrêmement minime. En effet, je montrerai plus loin que l'essence douée des propriétés oxydantes qui a été examinée ci-dessus renfermait seulement la moitié de son volume d'oxygène actif, c'est-à-dire un douze-centième de son poids ou un soixante-douzième d'équivalent.

La diversité d'une portion de matière aussi faible n'influe pas suffisamment sur les propriétés physiques de l'ensemble, pour que sa métamorphose puisse devenir manifeste par leur altération.

III.

Reste à examiner la nature véritable de l'action oxydante exercée par l'essence de térébenthine.

On peut se poser à cet égard quatre questions principales :

1°. L'essence s'oxyde pour son propre compte et, en même temps qu'elle s'empare d'une portion de l'oxygène avec lequel elle est en contact, elle en modifie une autre portion et lui communique les propriétés de l'ozone. On sait que c'est ce qui arrive, par exemple, avec le phosphore. Ce serait cet oxygène demeuré libre, mais modifié, qui oxyderait l'indigo. Mais l'oxygène uni à l'essence n'interviendrait pas dans le phénomène.

2°. L'essence qui s'oxyde et l'oxygène auquel elle s'unit,

avant de former une union définitive, contractent une première combinaison définie, mais peu stable et transitoire. L'oxygène ainsi combiné peut se porter sur certains autres corps et les oxyder avec plus d'énergie que ne pourrait le faire l'oxygène libre.

Dans cette explication, le rôle de l'essence vis-à-vis de l'indigo serait le même que celui du bioxyde d'azote vis-à-vis de l'acide sulfureux, dont il détermine la transformation en acide sulfurique, avec le concours de l'oxygène de l'air.

3°. L'essence peut condenser l'oxygène d'une façon spéciale, intermédiaire entre la dissolution et la combinaison, ce dont les globules du sang offrent un exemple incontestable. Cet oxygène peut redevenir libre par l'emploi des méthodes qui dégagent les gaz de leurs dissolutions. Il peut aussi exercer sur certains corps une action plus énergique que l'oxygène libre; on admet même que cette activité propre existe dans l'oxygène des globules du sang, mais sans preuves suffisantes.

4°. L'essence qui s'oxyde peut, au même moment, et par une sorte d'entraînement, déterminer l'oxydation d'un autre principe, sans que l'oxygène libre soit modifié préalablement et sans qu'il s'engage d'abord dans une combinaison peu stable, ou dans une dissolution.

C'est ainsi que le chlore sec, incapable d'agir directement sur l'acide sulfureux sec, s'y combine cependant si l'on ajoute au mélange du gaz oléfiant avec lequel le chlore peut s'unir directement.

Enfin les divers effets qui viennent d'être énumérés pourraient exister séparément ou se trouver réunis dans l'action oxydante exercée par l'essence de térébenthine.

Pour discuter ces divers problèmes, je me suis livré à un grand nombre de recherches dont je vais rapporter les plus décisives.

Dans une première série d'épreuves, j'ai opéré les oxydations avec le contact de l'air : les résultats de cette série

ont été rapportés plus haut. Plusieurs effets distincts s'y trouvent confondus, à savoir l'oxydation qui peut être produite par l'oxygène réellement condensé dans l'essence, qu'il y soit dissous ou combiné; et celle qui peut résulter de celle de l'oxygène de l'air modifié au contact, ou bien entraîné, ou bien enfin contractant avec l'essence une dissolution ou une combinaison transitoire.

Voici comment j'ai cherché à démêler ces divers effets :

J'ai déterminé d'abord le pouvoir oxydant de l'essence elle-même, indépendamment de toute action de l'oxygène de l'air. J'ai employé dans ce but l'indigo et le pyrogallate de potasse.

Indigo. — Voici la série des opérations :

1°. On prend un volume connu d'essence, 5 centimètres cubes par exemple, on l'introduit dans un matras dont le col étranglé sur un point se termine par une sorte d'entonnoir;

2°. On verse ensuite dans le matras de l'eau distillée récemment bouillie;

3°. On fait arriver au fond du matras, sous la couche d'eau, à l'aide d'un tube effilé, 1 centimètre cube d'une solution titrée d'indigo;

4°. On achève de remplir presque entièrement le matras avec de l'eau bouillie, en évitant avec soin de mélanger les liquides qu'il renferme;

5°. On place le matras, sans l'agiter, dans un bain-marie dont on élève graduellement la température jusqu'à 100 degrés; on l'y maintient pendant quelques minutes. Les liquides intérieurs se dilatent sans se mélanger sensiblement.

6°. Quand l'équilibre de température est suffisamment établi, on introduit dans le matras encore un peu d'eau bouillie, de façon à amener le liquide jusque dans la partie étranglée; on fond aussitôt celle-ci au chalumeau, un peu au-dessus de la surface du liquide.

On obtient ainsi un vase clos, renfermant de l'essence, de l'eau, de l'indigo, et privé d'air, si l'on excepte le volume insignifiant contenu dans l'effilure. D'ailleurs ce vase est complétement rempli à 100 degrés, et non à la température ordinaire, ce qui prévient tout risque de rupture due à la dilatation du liquide intérieur, dans les expériences subséquentes. Enfin les précautions prises préviennent complétement ou à peu près toute réaction préalable de l'essence et de l'indigo, réaction dans laquelle on pourrait suspecter l'intervention de l'air.

Dans tous les cas on dispose simultanément quatre ou cinq de ces matras contenant, l'un 1 centimètre cube de solution d'indigo titrée, l'autre 4 centimètres cubes, l'autre 8 centimètres cubes, l'autre 12 centimètres cubes, le dernier 16 centimètres cubes, etc.

7°. Après avoir scellé les matras, on les chauffe à 100 degrés et on les agite vivement. Au bout d'un certain temps, la décoloration est complète dans plusieurs matras; elle est incomplète dans les autres. On prolonge pendant plusieurs heures et on réitère l'épreuve le lendemain, de façon à acquérir la certitude que les derniers ne se décolorent point par un contact ultérieur, quelque prolongé qu'il soit.

On obtient ainsi deux limites entre lesquelles se trouve compris le pouvoir oxydant de l'essence; par exemple, il est compris entre 8 et 12 centimètres cubes d'indigo titré. Une nouvelle série, semblable à la première, mais dans laquelle on opère seulement sur 9, 10, 11, 12 centimètres cubes d'indigo titré, permet d'assigner la limite à 1 centimètre cube près, et on peut pousser plus loin encore l'approximation.

On a reconnu que l'échantillon employé dans la plupart des expériences précédentes pouvait céder à l'indigo un volume d'oxygène précisément égal à la moitié du volume de l'essence active. Cette proportion varie d'ailleurs avec les échantillons, comme on pouvait s'y attendre.

En même temps que les essais précédents, on a fait une série d'expériences semblables exécutées à froid sur la même essence, avec des matras remplis avec les mêmes précautions, mais à la température ordinaire et sans jamais les porter à 100 degrés. Cette série a conduit exactement au même résultat numérique que la série précédente.

Pyrogallate de potasse. — Une autre série d'expériences destinées à mesurer les propriétés oxydantes de l'essence a été faite avec le pyrogallate de potasse.

Trois procédés ont été ici employés :

1°. On introduit sur le mercure dans une éprouvette graduée un volume déterminé d'une solution concentrée d'acide pyrogallique, un fragment de potasse, puis un volume mesuré d'essence. On agite le tout pendant quelques minutes; le pyrogallate de potasse noircit aussitôt et s'empare de l'oxygène actif contenu dans l'essence.

Cela fait, on introduit dans l'éprouvette un volume connu d'oxygène et l'on détermine la proportion de cet oxygène qui se trouve absorbée, en agitant pendant un quart d'heure. On s'arrange à l'avance de façon à opérer sur un volume d'acide pyrogallique tel, que la proportion non oxydée par l'essence soit faible, quoique très-appréciable.

L'oxygène ainsi absorbé en dernier lieu se compose de deux parties : une portion principale qui se combine au pyrogallate de potasse et une autre portion qui se dissout dans l'essence.

Une épreuve semblable opérée sans essence fait connaître la proportion totale d'oxygène absorbable par un volume d'acide pyrogallique égal à celui qui a été employé dans l'expérience précédente. Cette proportion est difficile à mesurer avec la dernière précision, parce que l'absorption de l'oxygène par les dernières portions d'acide pyrogallique est très-lente; cependant l'incertitude est comprise entre des limites assez resserrées.

Enfin dans une autre épreuve, on introduit sur le mer-

cure un volume d'essence désoxydée par l'acide pyrogallique et on détermine combien d'oxygène elle absorbe dans le même espace de temps et dans les mêmes conditions que la première épreuve. On établira plus loin que la proportion d'oxygène absorbée dans ces dernières conditions est simplement dissoute et peut être redégagée en opérant convenablement. C'est une fraction minime de la quantité précédente.

Cela fait, on connaît trois choses :

a. Le volume d'oxygène absorbable par l'acide pyrogallique employé ;

b. Le volume absorbable dans les conditions de l'expérience par l'essence désoxydée.

c. Le volume absorbable par l'acide pyrogallique et par l'essence réunis, après que le pyrogallate de potasse a désoxydé l'essence.

Si l'on retranche ce dernier volume de la somme des deux précédents, la différence représentera le volume d'oxygène cédé par l'essence au pyrogallate de potasse. Sans être connu avec une extrême précision, comme on peut l'inférer des détails ci-dessus, cependant ce volume est déterminé avec une approximation suffisante, et il a été trouvé sensiblement égal au volume d'oxygène cédé par la même essence à la solution d'indigo, c'est-à-dire à la moitié du volume de l'essence employée. Cette concordance est un premier gage de l'exactitude des résultats.

Dans l'épreuve, telle qu'elle vient d'être décrite, le mercure se trouve en contact avec l'essence durant sa réaction sur le pyrogallate de potasse. Comme ce métal aurait pu prendre une portion d'oxygène pour son propre compte, j'ai jugé nécessaire de faire d'autres expériences dans des conditions différentes.

2°. Dans l'une, j'ai opéré comme avec l'indigo, c'est-à-dire que j'ai introduit dans un matras la solution pyrogallique contenue dans un petit récipient ; j'ai placé la potasse

à côté ; j'ai rempli le matras avec de l'eau bouillie, j'ai ajouté l'essence, etc., enfin j'ai scellé le matras; j'ai opéré à 100 degrés. J'ai agité ensuite, pour mêler les produits, et quand la réaction a été terminée, j'ai ouvert le matras sur le mercure et j'ai déterminé la proportion d'oxygène libre que les liquides qu'il renfermait étaient susceptibles d'absorber. D'où j'ai déduit, comme ci-dessus, l'oxygène cédé par l'essence au pyrogallate de potasse.

3°. J'ai fait la même expérience à froid.

Les résultats des expériences 2° et 3° se sont accordés avec ceux de l'expérience 1° et avec ceux des expériences faites avec l'indigo.

Cet accord de tous les résultats est fort précieux dans des phénomènes aussi particuliers et aussi délicats. Il est nécessaire de l'obtenir pour être autorisé à tirer quelques conclusions générales relativement à l'état de l'oxygène condensé dans l'essence.

Après avoir déterminé par les expériences précédentes la proportion d'oxygène apte à agir sur l'indigo, que renferme l'essence de térébenthine, je me suis demandé si cet oxygène y est simplement dissous, comme il pourrait l'être dans l'eau; s'il s'y trouve dans un état intermédiaire entre la dissolution et la combinaison, comme dans les globules du sang; ou bien s'il y est contenu dans une combinaison réelle, mais peu stable, telle par exemple que l'oxygène combiné au bioxyde d'azote dans l'acide hypoazotique.

Voici les expériences que j'ai faites pour discuter ces questions. J'ai d'abord tâché de dégager l'oxygène de l'essence, soit par la chaleur, soit en le déplaçant à l'aide d'un autre gaz.

1°. J'ai pris un certain volume d'essence oxydante, j'en ai rempli entièrement un ballon, puis j'ai porté l'essence à l'ébullition et j'ai recueilli sur le mercure les gaz dégagés. 100 centimètres cubes d'essence ont ainsi fourni 13 centimètres cubes environ d'azote pur, sensiblement exempt

d'oxygène et d'acide carbonique. D'où il semblerait résulter que l'essence examinée ne renfermait pas d'oxygène simplement dissous ; mais cette conclusion pourrait être révoquée en doute, car l'essence, après avoir éprouvé l'ébullition (160 degrés), avait perdu ses propriétés oxydantes. Il serait donc possible que sous l'influence de la chaleur l'oxygène simplement dissous fût entré en combinaison définitive. A la vérité l'essence chauffée seulement jusqu'à 100 degrés conserve son activité; mais en la maintenant à cette température, je n'ai réussi à en dégager aucun gaz en proportion sensible.

2°. Reste la méthode du déplacement des gaz dissous dans l'essence par un autre gaz. J'ai pris 20 centimètres cubes d'essence, je les ai introduits dans une éprouvette sur le mercure, et je les ai agités avec 20 centimètres cubes d'acide carbonique pur, puis j'ai enlevé le gaz avec une pipette Doyère, et je l'ai remplacé par 20 nouveaux centimètres cubes d'acide carbonique. J'ai encore agité, puis enlevé le gaz. Les premiers gaz enlevés ont été traités par la potasse pour absorber l'excès d'acide carbonique ; après ce traitement, il est resté $1^{cc},6$ de gaz. . . . . $1^{cc},6$

Le pyrogallate de potasse a réduit ce volume à. . . $1^{cc},5$

Les derniers gaz enlevés, après l'action de la potasse, ont laissé seulement. $0^{cc},2$
d'azote, exempt d'oxygène.

En résumé, les 20 centimètres cubes d'essence ont dégagé $1^{cc},7$ d'azote et $0^{cc},1$ d'oxygène dans les conditions décrites ci-dessus. Or, ces 20 centimètres cubes d'essence pouvaient céder à l'indigo et au pyrogallate de potasse 10 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire 100 fois autant. On voit que l'oxygène qu'ils cèdent à l'indigo n'est point susceptible d'être déplacé par l'acide carbonique.

Ce caractère l'éloigne de l'oxygène condensé dans les globules du sang, car cet oxygène peut être déplacé par d'autres gaz. Ce n'est pas tout : d'après les expériences de

M. Cl. Bernard, l'oxygène des globules peut être, en vertu d'une action spéciale, entièrement dégagé sous l'influence de l'oxyde de carbone, même employé en petite quantité. J'ai essayé l'action de ce gaz vis-à-vis de l'essence de térébenthine, mais il n'en a point dégagé plus d'oxygène que l'acide carbonique.

C'est une nouvelle différence entre l'oxygène des globules du sang et l'oxygène uni à l'essence de térébenthine.

Cependant avant d'admettre définitivement une telle différence entre l'oxygène des globules et celui de l'essence de térébenthine, j'ai cru nécessaire de faire une contre-épreuve et de m'assurer si l'essence peut dissoudre l'oxygène dans des conditions telles, qu'elle puisse le dégager ensuite sous la seule influence du déplacement par l'acide carbonique.

A cet effet, j'ai pris 20 centimètres cubes d'essence douée des propriétés oxydantes, et je les ai agités sur le mercure avec 20 centimètres cubes d'oxygène; j'ai enlevé l'excès de ce gaz avec une pipette Doyère, j'ai introduit 20 nouveaux centimètres cubes d'oxygène et j'ai agité; puis, sans attendre davantage, j'ai transvasé l'essence avec une pipette Doyère et je l'ai agité à trois reprises successives avec son volume d'acide carbonique renouvelé chaque fois; enfin j'ai fait l'analyse des gaz dégagés dans cette dernière série d'opérations.

Le premier gaz renfermait...	$2^{cc},8$	d'oxygène.
Le deuxième..............	$0^{cc},9$	
Le troisième.............	$0^{cc},1$	
En tout......	$3^{cc},8$	

J'ai fait encore l'expérience suivante : j'ai agité l'essence primitive à plusieurs reprises avec un grand volume d'acide carbonique, afin d'éliminer les gaz qu'elle contenait. Elle a dissous à la place une proportion considérable d'acide carbonique, puis je l'ai agitée avec de la potasse pour éliminer l'acide carbonique; l'essence s'est ainsi trou-

vée purgée de tout gaz dissous. Alors je l'ai enlevée avec une pipette Doyère et je l'ai agitée avec de l'oxygène; dans l'espace de quelques minutes elle en a absorbé les 19 centièmes environ de son propre volume, ce qui s'accorde sensiblement avec le résultat précédent. Seulement il est nécessaire de ne point prolonger pendant plusieurs heures, ni surtout pendant plusieurs jours, le contact de l'essence et de l'oxygène, parce que ce gaz finirait par entrer en combinaison chimique véritable, et s'absorberait d'une manière graduelle et continue pendant un temps fort long et en proportion considérable; la portion ainsi combinée ne pourrait plus évidemment être déplacée de nouveau.

On remarquera le procédé employé ci-dessus comme propre en général à *purger un liquide des gaz* qu'il peut renfermer en dissolution *sans recourir à l'ébullition*. Il suffit de déplacer ces gaz par l'acide carbonique, employé d'une manière réitérée, puis d'agiter le liquide avec la potasse qui enlève cet acide. On voit que la seule condition qui soit ici nécessaire, c'est l'insolubilité dans le liquide de l'agent destiné à éliminer le gaz qu'il renferme en solution.

Les faits que je viens d'exposer prouvent que l'essence peut dissoudre l'oxygène, sans s'y combiner immédiatement et sans perdre aussitôt la propriété de le dégager par voie de déplacement.

L'oxygène ainsi simplement dissous est distinct de l'oxygène doué de propriétés oxydantes vis-à-vis de l'indigo; car on a vu plus haut que dans l'essence examinée, son volume n'était guère que la centième partie de l'oxygène actif.

Ce dernier est d'ailleurs très-supérieur au volume de l'oxygène simplement soluble, même dans les conditions les plus favorables à ce dernier; car l'oxygène soluble n'atteint pas le cinquième du volume de l'essence, tandis que l'oxygène actif peut s'élever à la moitié.

En résumé, l'essence contient réellement de l'oxygène

actif dont l'action est indépendante de celle de l'oxygène de l'air; cet oxygène actif est tout à fait distinct de l'oxygène dissous : et de plus il possède des propriétés fort différentes de celles que présente l'oxygène dans les globules du sang; car ce dernier est déplaçable par un autre gaz et l'oxygène actif de l'essence ne l'est point. On est ainsi conduit à penser que l'oxygène actif contenu dans l'essence s'y trouve contenu dans une combinaison peu stable.

Cette combinaison n'a pu être isolée de façon à acquérir une certitude complète relativement à son existence. Mais on peut s'en former une idée par voie de comparaison. Le composé dont on peut à plus juste titre rapprocher cette combinaison, serait l'acide hypoazotique, en tant que formé par l'union de l'oxygène et du bioxyde d'azote, et apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygène libre ne pourrait oxyder.

On remarquera que l'essence peut contenir de l'oxygène sous trois formes :

1°. De l'oxygène simplement dissous et déplaçable par un autre gaz;

2°. De l'oxygène engagé dans une combinaison peu stable et apte à se porter sur certaines matières suroxydables, telles que l'indigo et le pyrogallate de potasse;

3°. De l'oxygène définitivement combiné sous forme de composés résineux privés de la propriété d'agir sur l'indigo.

Ces faits jettent beaucoup de lumière sur l'action oxydante exercée par l'essence non-seulement à l'état isolé, mais aussi avec le contact de l'air.

En effet, l'action oxydante exercée dans ce dernier cas ne peut guère être envisagée comme un problème d'entraînement pur et simple, provoqué par l'oxydation simultanée de l'essence, car l'expérience prouve que l'essence oxydée jouit précisément des propriétés oxydantes voulues, indépendamment de l'oxygène de l'air, ce qui autorise à la regarder comme l'intermédiaire nécessaire de l'oxydation; cette con-

jecture fort vraisemblable explique tous les phénomènes sans autre hypothèse. Elle écarte également l'opinion d'après laquelle l'oxygène, en agissant sur l'essence, acquerrait les propriétés de l'ozone. C'est là une supposition qu'aucun fait connu jusqu'ici ne vient appuyer et qui n'est encore nécessaire à l'explication d'aucun phénomène. Mais le fait le plus saillant, celui d'un composé organique oxydable, doué de propriétés oxydantes vis-à-vis d'autres composés organiques et apte à leur transmettre l'oxygène de l'air que ceux-ci n'absorberaient point directement, n'en subsiste pas moins, avec des caractères nouveaux, propres à le préciser et à lui assigner sa physionomie véritable.

ACTION DES ALCALIS HYDRATÉS SUR LES ÉTHERS NITRIQUES;

Par M. BERTHELOT.

En général, les alcalis hydratés décomposent les éthers avec régénération d'alcool : c'est l'une des propriétés caractéristiques de cette classe de composés.

L'équation qui représente cette métamorphose a souvent été assimilée à la précipitation d'un oxyde métallique hydraté par un alcali. Or on sait que l'oxyde métallique se précipite parfois à l'état anhydre. Si donc l'on remarque que l'éther hydrique, C^4H^5O, et l'alcool, $C^4H^6O^2$, offrent la même différence de formules qui distingue un oxyde métallique anhydre d'un oxyde métallique hydraté, on est conduit à penser que les éthers composés pourront dans certains cas fournir, au lieu d'alcool, de l'éther hydrique.

C'est en effet ce que j'ai observé, il y a quatre ans, dans la réaction de la potasse hydratée sur l'éther bromhydrique. Il s'agissait dans ce cas d'un éther formé par un hydracide.

J'ai récemment reconnu cette même formation d'un éther hydrique dans la réaction des alcalis hydratés sur certains éthers formés par un oxacide, à savoir les éthers nitriques.

Le phénomène est particulièrement net avec l'éther méthylnitrique : il suffit d'introduire dans une éprouvette graduée, renversée sur le mercure, une certaine quantité de cet éther bien pur, un peu d'eau et un fragment de potasse. Au bout de deux ou trois jours un dégagement gazeux commence à se manifester et continue pendant quelques semaines. Ce gaz est de l'éther méthylique, C^2H^3O :

$$C^2H^3O, AzO^5 + KO = C^2H^3O + AzO^5, KO.$$

Sa proportion a été trouvée égale aux $\frac{5}{6}$ de la quantité théorique. Le dernier sixième est probablement représenté par de l'alcool méthylique.

J'ai répété cette expérience avec l'éther nitrique ordinaire. Ce dernier résiste davantage et fournit, suivant les conditions, tantôt de l'éther ordinaire, tantôt de l'alcool. Si l'alcali est très-étendu, la réaction opérée à 100 degrés en vase scellé est encore incomplète au bout de trente-cinq heures et elle fournit seulement de l'alcool. Mais avec la potasse solide, on obtient de l'alcool, de l'éther ordinaire et une matière brune et humoïde, fort abondante.

La formation de l'éther ordinaire répond à la formule

$$C^4H^5O, AzO^5 + KO = C^4H^5O + AzO^5, KO.$$

L'éther sulfureux, dans les mêmes conditions, a fourni seulement de l'alcool.

En résumé, les éthers nitriques, traités par les alcalis hydratés, peuvent fournir de l'éther ordinaire. C'est le premier exemple de la régénération de l'éther hydrique par la réaction d'un alcali hydraté sur un éther neutre formé par un oxacide.

RECHERCHES SUR LE SUCRE FORMÉ PAR LA MATIÈRE GLYCOGÈNE HÉPATIQUE ;

Par MM. BERTHELOT et DE LUCA.

On sait par les expériences de M. Cl. Bernard que la matière glycogène hépatique peut être transformée en un glucose particulier. Mais la nature même de ce glucose et ses caractères spécifiques n'ont pas encore été déterminés avec précision. On ignore, par exemple, si ce glucose est identique avec quelqu'une des diverses espèces de glucose aujourd'hui connues, telles que le glucose de raisin, le glucose de malt, le glucose lévogyre, le glucose lactique, etc., ou bien si le glucose hépatique constitue une espèce nouvelle douée de caractères propres.

Ayant réussi à obtenir sous forme cristallisée la combinaison du glucose hépatique (1) avec le chlorure de sodium, nous avons soumis à une étude systématique cette combinaison définie.

Elle se présente sous la forme de cristaux volumineux, limpides, incolores, aptes à réduire le tartrate cupropotassique et à fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

Ce sont des rhomboèdres apparents de 78 degrés. Leur pouvoir rotatoire, déterminé à l'aide d'une solution aqueuse, est dirigé vers la droite; il a été trouvé égal à $+47$ degrés. Ce pouvoir est notablement plus considérable dans les premiers moments qui suivent la dissolution des cristaux.

Enfin, ces cristaux renferment 8,3 de chlore, ce qui

---

(1) Formé par la réaction de l'acide chlorhydrique dilué sur la matière glycogène hépatique du lapin.

correspond avec la formule

$$2C^{12}H^{12}O^{12},\quad 2HO + NaCl.$$

Toutes ces propriétés s'accordent exactement avec celles de la combinaison entre le glucose de raisin et le chlorure de sodium, telles qu'elles sont connues par les travaux de M. Peligot et de M. Pasteur.

Ainsi se trouve démontrée l'identité du glucose formé au moyen de la matière glycogène hépatique et du glucose ordinaire, c'est-à-dire du glucose de raisin et de diabète.

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE TARTRIQUE AVEC LE SUCRE DE LAIT ET LA GOMME;

Par M. J. de LIEBIG (1).

Traduit de l'allemand par M. Ad. Wurtz.

Lorsqu'on dissout 1 partie de sucre de lait dans un mélange de $2\frac{1}{2}$ parties d'acide nitrique d'une densité de 1,32 et de $2\frac{1}{2}$ parties d'eau, et qu'on chauffe doucement la liqueur, il se manifeste bientôt un vif dégagement d'acide carbonique et de produits de décomposition de l'acide nitrique, et il se dépose, par l'action prolongée de la chaleur, une bouillie épaisse et blanche d'acide mucique.

La masse qui s'est déposée, délayée dans un égal volume d'eau, est jetée sur un filtre pour séparer l'acide mucique, et la liqueur filtrée est soumise à une ébullition ménagée, avec une quantité d'acide nitrique égale au quart de celle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXIII, page 1 (nouvelle série, tome XXXVII); janvier 1860.

primitivement employée. Par la concentration il se dépose une nouvelle portion d'acide mucique. En général, la quantité de cet acide qu'on obtient ne dépasse point 33 pour 100 du poids du sucre de lait, en employant les proportions les plus variées d'acide et d'eau. Il en résulte que la plus grande partie du sucre doit ou disparaître sous forme de produits gazeux, ou se trouver dans l'eau mère du sein de laquelle l'acide mucique s'est déposé.

Cette liqueur possède une couleur jaunâtre. Quand on la concentre par l'évaporation, il reste un sirop acide, épais, qui brunit quelquefois au-dessous de 100 degrés, et finit par noircir en se boursouflant.

Lorsque l'on porte à l'ébullition l'eau mère en question, mêlée aux eaux de lavage de l'acide mucique, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, pour maintenir la liqueur dans un état de dilution convenable, on observe un dégagement continu d'un gaz incolore formé d'acide carbonique auquel se trouve mélangé une très-petite quantité de bioxyde d'azote; si étendue qu'elle soit, cette liqueur finit par se colorer en brun foncé. Sa coloration tient à la destruction de ce qui restait d'acide nitrique : elle apparaît subitement et peut être empêchée par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide nitrique.

La potasse caustique ajoutée en excès et avant toute concentration à l'eau mère additionnée des eaux de lavage, brunit la liqueur. Cette même eau mère additionnée des eaux de lavage, lorsqu'on la maintient pendant quelque temps en ébullition en ajoutant continuellement de petites quantités d'acide nitrique, se colore de moins en moins par l'addition de la potasse jusqu'à ce que, au bout de dix-huit ou vingt-quatre heures, toute coloration cesse.

A ce moment la liqueur renferme une quantité notable d'acide tartrique.

On la concentre à une douce chaleur, on la partage en

deux parties. On sature une partie par la potasse, on ajoute l'autre et on abandonne la solution à elle-même. Du jour au lendemain il s'en dépose des grains cristallins, souvent même des croûtes de tartre.

Aux cristaux de tartre sont mêlées quelquefois de fines aiguilles ; mais comme celles-ci sont beaucoup plus solubles dans l'eau, on peut les séparer facilement en dissolvant le dépôt tout entier dans une petite quantité d'eau bouillante et en faisant refroidir brusquement. Le tartre se dépose en cristaux brillants qu'on sépare de l'eau mère, dès qu'ils ne semblent plus augmenter. Par un repos prolongé, celle-ci abandonne les cristaux déliés qui constituent du saccharate acide de potasse. Dans deux analyses (1) du tartre ainsi formé on a obtenu les résultats suivants :

			Calcul. $C^8H^5KO^{12}$
Potasse.......	24,5	24,3	25,06
Acide tartrique.	75,5	75,7	74,94
	100,0	100,0	100,00

En précipitant par le nitrate d'argent le sel de potasse neutre on obtient un précipité blanc pulvérulent, qui noircit facilement à la lumière. Calciné, ce précipité sec laisse 59 pour 100 d'argent métallique et a donné dans deux combustions :

			$C^6H^4Ag^2O^{12}$
Carbone.......	13,21	13,22	13,19
Hydrogène.....	1,16	1,21	1,10
Oxygène.......	26,62	26,57	26,37
Argent........	59,00	59,00	59,34

Lorsqu'on neutralise par la soude le sel de potasse acide

(1) Ces analyses sont de M. Fink.

0gr,429 de sel ont donné 0,546 de chlorure de platine et de potassium.
0gr,481 de sel ont donné 0,217 de nitre.

on obtient par une évaporation lente les cristaux si caractéristiques du sel de Seignette.

Enfin en faisant digérer le sel de potasse acide avec de l'oxyde d'antimoine, j'ai obtenu des cristaux bien formés de tartre stibié.

D'après ce qui précède, il ne saurait subsister aucun doute sur le fait de la formation de l'acide tartrique par l'oxydation du sucre de lait. On obtient le même acide avec la gomme lorsque cette substance est soumise au traitement par l'acide azotique, tel qu'on vient de l'indiquer pour le sucre de lait.

Dans toutes ces préparations, j'ai fait usage de l'acide nitrique du commerce, et cet acide renfermait de l'acide chlorhydrique. Pendant la durée de la réaction, il s'est dégagé continuellement un corps volatil irritant fortement les yeux et qu'on a réussi à condenser dans l'eau en employant un réfrigérant fermé. Le produit distillé possédait une réaction acide qu'on a pu enlever en le rectifiant sur de l'hydrate d'oxyde de plomb, sans que le liquide rectifié eût perdu son odeur piquante caractéristique.

Néanmoins cette odeur disparaissait au bout de quelque temps pour faire place à celle de l'acide prussique, qui prend naissance en quantité notable en même temps que l'acide chlorhydrique, et qu'il a été facile de reconnaître par les sels de fer ou les sels d'argent. Par la réaction de l'acide nitrique renfermant du chlore sur le sucre de lait, il se forme donc un composé cyanique, que je n'ai d'ailleurs pas examiné de plus près.

Dans cette réaction de l'acide nitrique sur le sucre de lait, indépendamment de l'acide mucique et de l'acide tartrique, il se forme de l'acide saccharique et de l'acide oxalique. L'acide saccharique est contenu en plus grande quantité dans la liqueur au moment où l'acide mucique s'en est séparé. Dans le procédé qui vient d'être décrit pour la préparation de l'acide tartrique, l'acide saccharique est détruit

par une longue ébullition avec l'acide nitrique incessamment ajouté, et à mesure qu'il diminue, c'est l'acide tartrique qui augmente dans le résidu. Il en résulte que pour préparer de l'acide saccharique ou le saccharate acide de potasse et d'ammoniaque, il convient d'ajouter les eaux de lavage de l'acide mucique à l'eau mère de cet acide, d'évaporer la liqueur à une très-douce chaleur jusqu'au tiers de son volume, d'en neutraliser la moitié par la potasse ou par l'ammoniaque, d'ajouter l'autre moitié et de laisser reposer pendant plusieurs jours. La cristallisation du sel de potasse ou d'ammoniaque acide s'effectue très-lentement, et n'est souvent pas terminée au bout de huit jours. Fréquemment la liqueur se prend en une bouillie de cristaux. Quand il s'est formé une quantité suffisante des sels en question, on jette le tout sur un filtre et on lave avec de petites quantités d'eau jusqu'à ce que la liqueur passe limpide et ne donne plus d'oxalate de chaux avec une solution étendue de chlorure de calcium, même après un repos prolongé. En dissolvant dans l'eau bouillante les cristaux lavés et en laissant refroidir lentement les solutions, on obtient les sels parfaitement purs.

Le saccharate acide d'ammoniaque (1) cristallise en petits prismes durs groupés concentriquement, le sel de potasse

---

(1) *Sel ammoniacal acide* analysé par M. Seecamp.

1gr,022 de sel ont donné 1,1625 CO^2 et 0,519 HO, soit 31,24 pour 100 C et 5,64 pour 100 H.

1gr,0407 de sel ont donné 1,1881 CO^2 et 0,527 HO, soit 31,13 pour 100 C et 5,63 pour 100 H.

La formule

$$C^{12} N H^{13} O^{16}$$

donne

31,72 pour 100 C et 5,72 pour 100 H.

Dans le dosage d'azote on a obtenu 6,21 et 6,39 pour 100 d'azote. Le calcul en exige 6,17 pour 100.

acide (1) en aiguilles fines réunies en croûtes légères.

Les sels terreux et métalliques donnent avec le saccharate neutre de potasse des précipités difficilement solubles ou insolubles, parmi lesquels on a analysé le sel de strontiane (2) et le sel d'argent (3).

Les analyses des sels de potasse et d'ammoniaque mettent hors de doute ce fait que l'acide de ces sels est de l'acide saccharique, c'est-à-dire le même acide qui se forme en petite quantité par l'action de l'acide nitrique sur le sucre, et dont les sels ont été étudiés d'une manière si exacte, en ce qui concerne leur composition, par MM. Hess, Thaulow et Heintz.

A cette occasion, je ne puis m'empêcher d'exprimer un regret. La plupart des chimistes sont d'avis que l'examen chimique d'un acide comporte principalement l'analyse des principales combinaisons qu'il forme avec les bases.

---

(1) *Sel de potasse acide* analysé par M. Fink.

	Calcul d'après la formule $C^{12}H^{9}KO^{16}$,
0gr,506 de sel ont donné 0,207 de nitre = 19,0 pour 100 KO.	19,02 KO.
0gr,607 de sel ont donné 0,247 de nitre = 28,9 pour 100 KO.	

(2) *Sel de strontiane* (Seecamp). Dans trois déterminations on a obtenu avec 1gr,656 de sel 0,992 de sulfate de strontiane, soit 32,79 pour 100 Sr O. Dans deux combustions on a obtenu 21,71 et 21,92 pour 100 de carbone et 3,21 et 3,4 pour 100 d'hydrogène. La formule

$$C^{12}H^{8}O^{14}, 2SrO + 3Aq$$

exigerait

32,1 p. 100 de strontiane; 20,0 p. 100 de carbone et 3,3 p. 100 d'hydrogène.

(3) *Sel d'argent* (Seecamp). Ce sel a donné à l'analyse des chiffres peu concordants pour l'argent. La précipitation du nitrate d'argent neutre par les saccharates alcalins est incomplète ; suivant la température on obtient des précipités gluants ou pulvérulents; un sel d'argent résineux a donné, après la dessiccation, 53 pour 100 de métal ; un sel pulvérulent en a donné 51 pour 100.

Selon moi il n'en est pas ainsi. Sans doute, il est nécessaire de déterminer par l'expérience la composition d'un corps donné et celle de ses combinaisons; mais les composés chimiques possèdent une foule de propriétés dont la détermination, sans doute plus difficile qu'une simple analyse, est aussi plus féconde en résultats, en ce sens qu'elle peut dévoiler la nature intime du composé. Ces remarques s'appliquent à l'acide saccharique : à l'exception des saccharates acides de potasse et d'ammoniaque, les autres sels de cet acide offrent, en comparaison avec ceux formés par d'autres acides, une foule de particularités qui s'étendent à la composition elle-même. En précipitant le chlorure de barium par le saccharate neutre de potasse, j'ai obtenu un sel de baryte qui renfermait plus de baryte que le sel neutre n'en doit renfermer. La manière d'être des sels de plomb me semble extraordinaire; parmi ces sels, il en existe un que l'on peut obtenir avec une composition constante; on le prépare en précipitant le saccharate acide de potasse par un excès d'acétate de plomb et en faisant bouillir le mélange pendant plusieurs heures. Après le lavage et la dessiccation il constitue une poudre blanche, lourde, non cohérente, laquelle, dans trois analyses exécutées sur des préparations différentes, a donné 80,3 — 79,7 — 80,1 pour 100 d'oxyde de plomb (Fink). M. Hess avait décrit de son côté un sel de plomb renfermant la même quantité d'oxyde de plomb. D'après les analyses de M. Hess et de M. Seecamp, mon préparateur, ce sel de plomb renferme :

	Hess.	Seecamp.
Carbone.........	9,14	9,04
Hydrogène.......	0,61	0,63
Oxygène.........	10,12	10,33
Oxyde de plomb...	80,13	80,00
	100,00	100,00

M. Thaulow a analysé un sel de plomb renfermant 77

pour 100 d'oxyde, 9,99 de carbone et 0,70 d'hydrogène, et M. Heintz en a analysé un autre qui renfermait 76,16 pour 100 d'oxyde, 10,86 de carbone et 1,17 d'hydrogène.

Aucun de ces sels de plomb ne peut se rapporter aux autres saccharates, dans la supposition que l'acide saccharique anhydre renferme le carbone et l'hydrogène dans les proportions de C^{12} à H^{8}. Le sel analysé par M. Heintz renfermant ces deux éléments dans le rapport
de.................................. C^{12} à $H^{7,7}$,
celui de M. Thaulow.................... C^{12} à H^{5},
celui de M. Hess........................ C^{12} à H^{5},
celui de M. Seecamp.................... C^{12} à H^{5},
M. Heintz est d'avis que ces sels de plomb renferment des quantités variables de saccharate et d'acétate de plomb, et même de carbonate de plomb quand l'accès de l'air n'a point été soigneusement évité. Il en résulterait naturellement que la proportion de carbone se trouve en désaccord avec la composition de l'acide saccharique.

Le sel de plomb préparé par moi et maintenu en ébullition pendant quelque temps avec de l'eau, jusqu'à ce que tout l'air en fût chassé, a dégagé quelques bulles microscopiques d'un gaz, lorsqu'on l'a traité par l'acide nitrique faible. Mais en supposant que ce gaz fût de l'acide carbonique, je regarderais comme impossible que la quantité dégagée eût exercé une influence quelconque sur la composition centésimale du sel.

Pour découvrir dans ce sel de plomb la présence de l'acide acétique, on en a décomposé 20 à 30 grammes par l'acide sulfurique étendu et on a distillé la liqueur filtrée : le produit de la distillation ne renfermait pas d'acide acétique.

L'acide acétique anhydre renferme pour 12 équivalents de carbone 9 équivalents d'hydrogène; pour 12 équivalents de carbone l'acide saccharique anhydre renferme 8 équivalents d'hydrogène. Quel que soit le rapport dans lequel ces deux acides viennent se mélanger, il est impossible,

on le voit, qu'il en résulte un mélange renfermant pour 12 équivalents de carbone moins de 8 équivalents d'hydrogène. Or l'acide du sel de plomb en question renferme pour 12 équivalents de carbone 5 équivalents d'hydrogène seulement.

Finalement, j'ai saturé à moitié par la potasse l'acide qui avait été séparé du sel de plomb au moyen de l'acide sulfurique, dans l'opération pour la recherche de l'acide acétique; mais il m'a été impossible d'obtenir du saccharate acide de potasse avec cette solution.

On peut en conclure que l'acide saccharique avait éprouvé un changement soit pendant la formation du sel de plomb, soit après la séparation par l'acide sulfurique pendant l'ébullition, et peut-être au contact d'un petit excès de cet acide. Je ne puis rien dire de positif à cet égard, n'ayant pas eu l'intention d'entreprendre des études sur la nature de l'acide saccharique. Je me borne à relater ici les faits que j'ai observés, dans l'espoir qu'ils fourniront l'occasion et le point de départ de recherches futures sur la constitution de l'acide saccharique, recherches que je ne compte point poursuivre moi-même.

En ce qui concerne la question de savoir si les acides tartrique et saccharique prennent naissance en même temps, ou s'il se forme d'abord de l'acide saccharique et ensuite, aux dépens de celui-ci, de l'acide tartrique, j'avais l'intention d'entreprendre quelques expériences pour résoudre cette question : j'en ai été empêché par une longue maladie.

Pourtant je suppose que c'est la dernière supposition qui se réalise, c'est-à-dire que l'acide tartrique se forme aux dépens de l'acide saccharique. Du moins, dans des recherches dirigées principalement vers la préparation du saccharate de potasse, je n'ai jamais obtenu que de petites quantités de tartrate de potasse, et j'en ai obtenu d'autant moins, que le premier sel s'était formé en plus grande abondance.

Avec le glucose et le sucre de canne je n'ai pas obtenu d'acide tartrique; et cependant, comme ces deux sucres donnent de l'acide saccharique (bien qu'ils n'en fournissent que quelques centièmes), on devrait en obtenir de l'acide tartrique, en supposant que celui-ci se forme par l'action prolongée de l'acide nitrique sur l'acide saccharique. En admettant qu'il en soit ainsi, j'attribue mon insuccès à cette circonstance que j'ai soumis à l'oxydation quelques centaines de grammes seulement au lieu d'opérer sur quelques kilogrammes.

Avec le sucre de lait on prépare aisément soit des saccharates, soit des tartrates; il en est de même avec le sucre de canne, qui cependant donne une moins grande quantité de ces sels que le sucre de lait.

Les acides saccharique et tartrique possèdent une certaine analogie dans leurs réactions. Tous deux forment un sel de potasse acide, et celui-ci, aussi bien que les autres sels, répand une odeur de caramel lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine.

De plus, lorsqu'on mêle des solutions étendues de sel de Seignette et de chlorure de calcium, il se forme un précipité qui disparaît dans un excès de solution de chlorure de calcium; il se dissout aussi dans un excès de tartrate alcalin.

Lorsqu'à une solution étendue de sel de Seignette on ajoute une solution de nitrate de plomb, le précipité d'abord formé disparaît dans un excès de la solution du dernier sel; dans une solution bouillante de nitrate de plomb on peut introduire, sans qu'elle se trouble, des quantités notables d'un tartrate alcalin. Lorsqu'on laisse refroidir cette liqueur chaude avant qu'il se forme un précipité permanent, il s'en sépare de beaux cristaux pennés et brillants de tartrate de plomb.

Une solution de saccharate acide de potasse neutralisée par la soude se comporte de même avec les sels de chaux et de plomb, avec cette différence cependant que le sac-

charate de plomb qui se dépose du nitrate de la même base se décompose avec déflagration lorsqu'on le chauffe, preuve qu'il renferme du nitrate.

Le précipité de saccharate de chaux que l'eau de chaux produit dans le sel de potasse acide, se dissout dans un excès de potasse, et la solution chaude se trouble lorsqu'on la chauffe, comme fait la solution correspondante du tartrate de chaux.

Lorsqu'on déduit de la formule de l'acide saccharique cristallisé celle de l'acide tartrique

Acide saccharique......	$C^{12}H^{10}O^{16}$
Acide tartrique........	$C^{8}H^{6}O^{12}$
	$C^{4}H^{4}O^{4}$

il reste un corps, $C^4H^4O^4$, offrant la composition d'un hydrate de charbon. Si finalement on retranche les éléments de celui-ci de la formule de l'acide tartrique

Acide tartrique......	$C^{8}H^{6}O^{12}$
Hydrate de charbon..	$C^{4}H^{4}O^{4}$
	$C^{4}H^{2}O^{8}$

il reste, $C^4H^2O^8$, c'est-à-dire la formule de l'acide oxalique hydraté.

La formule du corps désigné comme hydrate de charbon exprime le tiers d'un atome de sucre de raisin, mais elle exprime aussi la composition de l'acide acétique hydraté.

Je pense que les expériences suivantes sont de nature à prouver que l'acide tartrique ne renferme pas d'acide acétique tout formé, mais bien un hydrate de charbon correspondant au sucre.

L'acide tartrique en solution ammoniacale réduit à chaud et à froid les sels d'argent, et laisse déposer de l'argent métallique, qui revêt les surfaces du verre d'une couche miroitante. Ni l'acide acétique, ni l'acide oxalique ne possè-

dent cette propriété, qui appartient au sucre de raisin.

M. Erdmann a montré (1) que lorsqu'on chauffe les acides tartrique et saccharique, dissous dans un excès d'alcali, avec de l'oxyde d'argent, employé en quantité suffisante pour détruire complétement ces acides, la liqueur qui reste renferme de l'acide oxalique. Dans cette expérience il est inutile d'employer un excès d'oxyde d'argent, et la présence de l'acide oxalique dans la liqueur alcaline peut être démontrée dès qu'une petite portion de l'acide tartrique est détruite. Le glucose, chauffé avec l'oxyde d'argent et la potasse, donne pareillement de l'acide oxalique.

Les acides conjugués que l'on peut obtenir directement avec divers sucres et qui ont été décrits par M. Berthelot, sont très-dignes d'attention, au point de vue de la nature de l'acide tartrique.

Une étude attentive des produits de décomposition de l'acide tartrique décidera la question de savoir si l'acide oxalique est tout formé dans les acides tartrique et saccharique, c'est-à-dire si ces acides sont des acides oxaliques conjugués. Ces recherches ne pourront manquer de soulever des questions intéressantes en ce qui concerne la constitution des acides tartrique, mucique et citrique. L'acide mucique est isomérique avec l'acide saccharique; les sels des deux acides offrent la même composition; de même l'acide citrique cristallisé avec 2 atomes d'eau renferme les mêmes éléments que les acides mucique et saccharique.

Il est certain que l'acide citrique possède une constitution différente de celle des deux autres acides; car lorsqu'on chauffe la solution du premier acide avec du peroxyde de manganèse, il se forme, entre autres produits, de l'acétone pure (2) que l'on ne peut obtenir avec les autres acides dans

---

(1) *Annalen der Pharmacie*, tome XXI, page 8.

(2) On sait que M. Péan de Saint-Gilles a signalé l'acétone comme produit d'oxydation de l'acide nitrique (*Comptes rendus*, tome XLVII, page 554).

les mêmes circonstances. L'acide citraconique renferme les éléments de l'acétone et de l'acide oxalique anhydre.

Nous possédons sur la constitution, le mode de formation et les produits de décomposition de la plupart des acides organiques, des notions bien plus exactes que sur les acides que nous offre la nature et qui sont si répandus. Et pourtant ces derniers présentent au point de vue physiologique un intérêt bien plus grand.

Il y a déjà longtemps que, dans ma *Chimie agricole*, j'ai émis l'opinion que les acides organiques qui entrent constamment dans la composition des sucs végétaux, jouent un rôle dans la formation des produits neutres ; que l'acide carbonique n'est pas transformé immédiatement en cellulose, en sucre ou en amidon, dans les procédés de nutrition de la vie végétale, mais que cet acide, avant de revêtir cette forme définitive parcourt une série de transformations, ayant pour but l'élimination graduelle de l'oxygène et son remplacement par l'hydrogène; qu'enfin les acides végétaux dont il s'agit constituent comme les termes intermédiaires qui marquent le passage de l'acide carbonique aux hydrates de charbon.

Nul doute que l'acide le plus répandu, l'acide oxalique, ne soit le premier formé aux dépens de l'acide carbonique dans l'organisme du végétal, et l'on conçoit qu'aux dépens de l'acide oxalique il se forme, comme deuxième et troisième produits, de l'acide tartrique et de l'acide malique.

Par l'élimination de 2 équivalents d'oxygène, de 2 équivalents d'acide carbonique, il se forme 1 équivalent d'acide oxalique ; de la même manière nous pouvons concevoir que par l'élimination de 2 équivalents d'oxygène, de 1 équivalent d'acide tartrique, il se forme de l'acide malique

Acide tartrique...... $C^8H^6O^{12}$
Acide malique....... $C^8H^6O^{10}$

Les deux acides s'accompagnent dans les sucs végétaux dans

lesquels on les rencontre. Dans le jus des baies de sorbier dans lesquels l'acide malique prédomine, j'ai toujours rencontré de l'acide tartrique (1), quoique en petite quantité, et j'ai pu me convaincre que les raisins, au moment où commence la maturité, renferment toujours de l'acide malique.

1 équivalent d'acide malique renferme les éléments de 2 équivalents d'acide oxalique dans lesquels 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents d'hydrogène. Les formules suivantes expriment ces relations :

$$2 \text{ éq. d'ac. oxalique } C^4 \left.\begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^4 \left.\begin{matrix} H^2 \\ O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 1 \text{ éq. d'ac. malique.}$$

Supposons que dans 2 équivalents d'acide oxalique anhydre 4 équivalents d'oxygène soient remplacés par 4 équivalents d'hydrogène, nous avons la formule de l'aldéhyde

$$(C^4 H^4 O^2).$$

D'après cela on pourrait envisager l'acide malique comme de l'acide oxalique qui aurait passé, à moitié, à l'état d'aldéhyde.

Partant de ce point de vue, j'ai fait quelques expériences qui me semblent dignes d'attention, en ce qui concerne la constitution de l'acide malique.

De même que l'acide formique, l'acide oxalique est détruit par les peroxydes. Or si l'acide malique est, comme l'acide amygdalique, un acide copulé (conjugué), lorsqu'on le chauffe avec le peroxyde de manganèse, il devrait donner comme celui-ci la copule (den Paarling), c'est-à-dire l'aldéhyde, ou son produit d'oxydation, l'acide acétique. Il en est réellement ainsi : en faisant bouillir une solution étendue d'acide malique avec du peroxyde de manganèse, j'ai obtenu un produit distillé, qui, chauffé avec de l'ammoniaque et du nitrate d'argent, a déposé un miroir métallique sur le verre,

---

(1) *Annalen der Pharmacie*, tome V, page 143.

et qui s'est coloré en jaune brun par l'action de la potasse à chaud, en dégageant une odeur savonneuse caractéristique; de cette solution alcaline les acides ont précipité de la résine d'aldéhyde brune; le produit de la distillation ayant été rectifié sur du chlorure de calcium, et le produit de la rectification condensé dans l'éther, celui-ci a laissé déposer des cristaux d'aldéhyde ammoniaque (1).

Je sais qu'il n'est point possible de déduire l'arrangement des éléments, dans une molécule organique, de la nature des produits qui se forment par sa décomposition. On sait que ces produits changent d'après la nature du corps qui provoque la décomposition; mais toujours est-il que ces mêmes produits fournissent des données précieuses sur le mode de formation des corps. Pour une combinaison donnée ce mode de formation peut être très-différent, comme nous le savons pour l'acide lactique et pour d'autres corps, sans que ces différences se traduisent dans les propriétés. Celles-ci dépendent de l'arrangement moléculaire.

Le dédoublement qu'éprouve l'acide malique dans la fermentation du malate de chaux, en acides succinique, acétique et carbonique, ou en acides succinique, carbonique, butyrique et en hydrogène, ou encore en acide lactique et en acide carbonique, enfin la décomposition que le même acide subit par l'action de la chaleur en acide fumarique et en acide maléique, toutes ces réactions doivent être mises en harmonie avec la composition élémentaire de l'acide malique,

---

(1) Je n'ai point cru devoir rejeter cette idée que l'acide malique se formerait peut être directement par l'aldéhyde et le cyanogène dissous dans l'eau, et j'ai fait à cet égard une expérience qui a donné un résultat fort inattendu. Deux litres d'eau environ ayant été saturés de gaz cyanogène et 15 grammes d'aldéhyde ayant été ajoutés, on a abandonné le flacon renfermant le mélange dans un endroit frais. Peu à peu, la liqueur restant parfaitement limpide et incolore, une masse de croûtes blanches s'est déposée au fond du flacon. C'était de l'oxamide. Le cyanogène a paru se convertir entièrement en oxamide en se combinant aux éléments de l'eau et l'aldéhyde ne semblait avoir agi qu'à la manière d'un ferment. (J. L.)

et cela indépendamment de toute considération sur l'arrangement moléculaire. L'acide acétique peut se former avec l'aldéhyde, l'acide butyrique renferme deux fois les éléments de l'aldéhyde, l'acide succinique ceux de l'acide formique anhydre et de l'aldéhyde. L'acide oxalique se dédouble (par l'action de la chaleur) en acide carbonique et en acide formique.

Il ne faut point attribuer à ces considérations théoriques plus de poids qu'elles n'en ont; car si d'un côté la multiplicité des produits de décomposition que peut fournir un corps ne peut point être invoquée comme un argument contre la simplicité supposée de la constitution de ce corps, d'un autre côté il est certain que cette constitution simple ne peut point être admise comme une vérité, lorsque, comme dans le cas de l'acide malique, elle ne se déduit que d'un seul mode de dédoublement (1).

En chimie minérale nous ne sommes point parvenus encore à nous entendre sur cette question, pourtant bien plus simple, de savoir si l'acide sulfurique hydraté est $SO^4 + H$ ou $SO^3 + HO$; dès lors il n'est point étonnant qu'en chimie organique les idées admises sur la constitution d'un corps ne doivent être envisagées que comme une sorte de convention, qu'on laisse subsister aussi longtemps qu'elle offre un point d'appui commode aux conceptions théoriques. A cet égard la notion de copule n'a pas laissé que d'être nuisible jusqu'à un certain point, en ce sens qu'elle semble impliquer l'idée d'un corps qui demeure ce qu'il est en entrant dans la composition d'un autre corps. Certainement il n'en est point ainsi, et ce qui plus est, si nous pouvions former de l'acide ma-

---

(1) Lorsqu'on distille 1 partie de glucose avec 1 partie d'acide sulfurique, 1 partie de peroxyde de manganèse et 30 parties d'eau, on obtient un corps volatil inflammable qui possède les réactions de l'aldéhyde; mais le produit distillé possède à un haut degré l'odeur pénétrante de l'acroléine, qui, on le sait, se comporte avec les sels d'argent et avec la potasse comme l'aldéhyde elle-même.

lique avec de l'aldéhyde et de l'acide oxalique ou avec un corps pouvant donner de l'acide malique par un certain mode de décomposition, ce ne serait point là une preuve péremptoire de l'existence de l'aldéhyde toute formée dans l'acide malique.

Nos conceptions théoriques sont satisfaisantes quand elles sont de nature à provoquer des expériences qui nous donnent de nouveaux aperçus sur la nature d'un corps. C'est par cette raison que l'opinion qui consiste à envisager comme des acides copulés les acides si répandus dans les sucs végétaux, me semble encore digne d'être prise en considération.

En ce qui concerne l'histoire de la production artificielle de l'acide tartrique avec le sucre, je ne dois point omettre de mentionner cette circonstance que M. le professeur O. L. Erdmann, à l'occasion d'un travail sur l'acide hydroxalique de Guérin-Varry, et s'appuyant sur deux analyses de sels de plomb , a émis l'opinion que cet acide hydroxalique était identique avec une modification de l'acide tartrique, modification formée par la fusion de cet acide à 120 degrés et qu'il nomme acide métatartrique. M. Erdmann ajoute : L'acide hydroxalique se comporte comme l'acide métatartique; comme ce dernier acide, en solution aqueuse, il se transforme peu à peu en acide tartrique ordinaire, et neutralisé à moitié par la potasse il donne du tartre. A la page 8 du Mémoire cité, il s'exprime ainsi : « Lorsqu'on ajoute de la potasse à l'acide saccharique, en ayant soin que ce dernier reste en excès, la liqueur d'abord claire laisse déposer des cristaux de tartre au bout de quelques jours. Le bihydroxalate d'ammoniaque décrit par M. Guérin n'est autre chose que du tartrate acide d'ammoniaque ordinaire. »

Peu de temps après, l'acide oxalhydrique de Guérin et

(1) *Annalen der Pharmacie,* tome XXI, page 1.

l'acide que M. Erdmann avait désigné sous le nom d'acide métatartrique, furent soumis à un nouvel examen par M. Hess de Saint-Pétersbourg. Ce chimiste a montré que le sel de potasse peu soluble que M. Erdmann avait pris pour du tartre, n'est point du tartrate acide de potasse. D'après lui, le premier sel ne renfermait que 18,8 pour 100 de potasse, le tartre en contient 24,96 pour 100. M. Hess exprimait la composition du sel dont il s'agit par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{14}, KOHO.$$

M. Thaulow a confirmé l'analyse du sel de potasse qu'avait donnée M. Hess (1) et a montré qu'un saccharate acide d'ammoniaque préparé par M. Guérin-Varry lui-même possédait une composition correspondante à la formule donnée par M. Hess pour le sel de potasse acide. M. Thaulow a fait voir, en outre, que l'acide saccharique ne forme point de sel de plomb correspondant au sel neutre, mais que les saccharates de plomb renferment toujours un excès d'oxyde de plomb; qu'un sel de plomb renfermant 62 à 63 pour 100 d'oxyde de plomb (quantité qu'avait trouvée M. Erdmann dans le précipité qu'il a analysé) devait offrir une composition très-approchée de celle du tartrate, sauf un certain excès d'hydrogène. D'après l'auteur, cette circonstance semblait devoir expliquer l'erreur de M. Erdmann, si erreur il y avait.

M. Erdmann déclarait enfin dans le tome XV, page 480 de son *Journal für praktische Chemie* dans une Note ajoutée aux travaux de MM. Hess et Thaulow, « que pour dissiper tous les doutes il reprendrait ses recherches, qu'il se bornait, pour le moment, à cette seule remarque que les expériences de MM. Hess et Thaulow avaient été faites avec le sel de potasse, tandis que lui-même (M. Erdmann)

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XXVII, page 113.

dans la pensée erronée, il est vrai, que ce sel était du tartre, avait toujours eu soin de l'éliminer soigneusement des solutions évaporées, qui lui avaient servi à préparer l'acide examiné par lui. »

Cette déclaration de M. Erdmann me paraît écarter toute réclamation de priorité. Quant à moi, je pense néanmoins que M. Erdmann avait eu réellement entre les mains du tartrate acide de potasse. Il dit en effet avoir employé pour la proportion de son acide du sucre ou *de la gomme*. Or il est certain qu'il a produit de l'acide tartrique avec de la gomme, et le sel de potasse acide préparé avec cette dernière substance doit avoir renfermé ou doit avoir été du tartrate acide de potasse. Nul doute que le fait de la formation artificielle de l'acide tartrique avec les hydrates de charbon n'eût été établi depuis longtemps, si M. Erdmann avait repris son travail sur le *sucre* et la *gomme*, et dans ce cas lui-même aussi bien que MM. Hess et Thaulow eussent eu raison.

OBSERVATIONS SUR UN MÉMOIRE DE M. BÉCHAMP,

Relatif aux modifications allotropiques du peroxyde de fer;

PAR M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

Dans un des derniers cahiers des *Annales de Chimie et de Physique* (1), M. Béchamp a publié un travail étendu sur les combinaisons basiques du perchlorure et du sesquioxyde de fer. Les faits nombreux et intéressants contenus dans ce Mémoire viennent réellement à l'appui de ceux que M. Scheurer-Kestner (2) a récemment publiés au sujet des

(1) Tome LVII, page 293 (novembre 1859).

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome LV, page 330, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XLVII, page 1160; 1858.

nitrates de fer, ainsi que de mes recherches antérieures sur les hydrates et les acétates de fer (1). Néanmoins je crois utile, pour préciser la signification véritable de ces phénomènes, de présenter ici quelques observations; elles sont d'autant plus nécessaires, qu'en interprétant mes expériences M. Béchamp leur a attribué un sens que je ne puis m'expliquer, et qui paraît avoir été déjà l'origine d'un malentendu dans le compte rendu qu'en a fait un autre recueil périodique (2).

Après avoir constaté la nécessité d'admettre pour le peroxyde de fer deux modifications chimiques différentes, M. Béchamp s'exprime en ces termes, page 339 :

« Je propose de nommer la première modification du » peroxyde de fer, *modification jaune ou insoluble*, et la » seconde, *modification rouge ou soluble*. L'une n'existe » jusqu'ici que dans les oxychlorures insolubles formés » sous une influence acide et sous celle de la chaleur réu- » nies, l'autre dans les oxychlorures solubles, dans tous les » sels solubles de sesquioxyde, et dans l'*oxyde de fer so- » luble étudié par M. Péan de Saint-Gilles,* analogue à » l'alumine soluble de M. Walter Crum, *aussi bien que » dans l'hydrate gélatineux récent.* »

Ainsi, d'après cette définition, l'auteur comprend sous le terme commun de *modification rouge ou soluble :* 1° le peroxyde de fer hydraté et gélatineux, récemment précipité des sels de fer par l'ammoniaque ; et 2° le peroxyde produit par l'action prolongée de la chaleur sur l'hydrate précédent, sur l'acétate ou sur d'autres sels, et qu'il désigne par le nom d'*oxyde de fer soluble*. Sans faire ressortir la confusion évidente, occasionnée ici par l'épithète de *soluble*, se rapportant à deux substances douées de propriétés très-opposées vis-à-vis des mêmes dissolvants, je ne puis m'empêcher

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 47 ; 1856.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, page 488 ; 1859.

de rappeler les différences si tranchées au point de vue de l'affinité chimique, que j'ai signalées dans mon précédent Mémoire, entre les deux hydrates que M. Béchamp semble vouloir rapprocher et presque identifier.

En effet, l'un est susceptible de reproduire immédiatement les sels de peroxyde ordinaire et se dissout à froid dans tous les acides; l'autre au contraire, insoluble dans les acides concentrés, donne avec quelques acides dilués seulement (acides acétique, nitrique, chlorhydrique), une sorte de dissolution ou plutôt d'émulsion transparente, opaline par réflexion, très-fortement colorée en rouge-brique, se détruisant sous les influences les plus faibles, et ne présentant aucun des caractères communs aux sels de fer. En d'autres termes, le premier de ces hydrates jouit de toutes les affinités d'une base, tandis que le second semble dépouillé de ces mêmes affinités, et paraît constitué sous un état d'indifférence chimique relative, tout à fait analogue à celui que présente l'oxyde de fer calciné.

Un tel contraste m'a semblé de nature à caractériser deux modifications bien distinctes de l'oxyde de fer, l'une *basique*, l'autre *indifférente*. De son côté, M. Béchamp, tout en paraissant confondre ces deux états sous un même nom, admet, par opposition à sa modification *rouge ou soluble*, l'existence d'une autre modification dite *jaune ou insoluble*. Mais il suffit de restreindre le terme de *modification rouge* au seul hydrate gélatineux, pour faire cesser ce désaccord apparent; la modification jaune devient alors une forme particulière de l'état indifférent, tout au plus un état intermédiaire entre l'oxyde basique et l'oxyde indifférent.

M. Béchamp a vu en effet le perchlorure de fer neutre se décomposer par une ébullition rapide en acide chlorhydrique libre et en oxychlorure insoluble, dans lequel le chlore semble retenu par une affinité toute particulière. L'explication de ce phénomène me semble facile : sous

l'action de la chaleur le perchlorure dissous dans l'eau tend à se décomposer, d'une part en acide chlorhydrique libre, et d'autre part en oxyde indifférent (on sait que M. de Senarmont a produit ce dédoublement d'une manière complète, à la température de 180 degrés); mais cet oxyde, au contact de l'eau bouillante et d'un acide puissant, tel que l'acide chlorhydrique, se trouve sollicité par deux forces contraires, dont l'opposition ne permet pas la séparation absolue de l'acide à la température de 100 degrés seulement; par suite l'oxyde de fer, en devenant insoluble, entraîne une partie du chlorure non décomposé.

Je pourrais pousser plus loin les rapprochements, et montrer que l'action isolée ou combinée du temps, de la chaleur, et même de la lumière (suivant une observation récente de M. Scheurer-Kestner), produit sur les sels de peroxyde de fer une suite de transformations appartenant au même ordre de faits. Le caractère essentiel et commun des produits ainsi modifiés paraît être la résistance de plus en plus grande aux agents chimiques, j'ajouterai même l'insolubilité dans l'eau, car l'émulsion transparente à laquelle donne lieu l'hydrate Fe^2O^3, HO ne peut être assimilée à une dissolution véritable.

En résumé, les sous-sels de peroxyde de fer formés sous l'action du temps ou de la chaleur (en y comprenant les oxychlorures jaunes de M. Béchamp), les hydrates modifiés, qu'ils soient ou non susceptibles de former une émulsion (1), et l'oxyde rouge calciné, peuvent être considérés comme les divers degrés d'une même transformation générale, dont le dernier terme est l'oxyde indifférent propre-

---

(1) A ces hydrates paraissent se rattacher les oxychlorures et sous-nitrates solubles qui, par une digestion prolongée à la température ordinaire, prennent l'aspect des émulsions d'hydrate modifié et acquièrent la propriété de donner avec les acides un précipité brun-rouge. Ces dissolutions renferment probablement un mélange des deux modifications de l'oxyde de fer.

ment dit. Quant à l'hydrate gélatineux, récemment précipité, il représenterait l'état diamétralement opposé, celui de l'oxyde basique qui répond aux sels neutres ou aux sous-sels non modifiés par le temps ou par la chaleur.

SUR LES PRODUITS DE L'OXYDATION DU PROTOCHLORURE D'ÉTAIN ET LA DISSOLUTION DE QUELQUES OXYDES DANS LE BICHLORURE;

PAR M. A. SCHEURER-KESTNER.

On sait qu'en ajoutant au protochlorure d'étain son équivalent d'acide chlorhydrique, et oxydant le mélange par l'acide azotique, il se forme du bichlorure d'étain qui reste en dissolution, tandis qu'il se dépose au sein de la liqueur un précipité cristallin, contenant de l'ammoniaque au nombre de ses éléments. La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$8SnCl + 9HCl + NO^5 = 8Sn.Cl^2 + NH^4.Cl + 5HO.$$

Le précipité cristallin n'est autre que celui obtenu par M. Lewy (1), en combinant directement le chlorure d'ammonium au bichlorure d'étain

$$SnCl^2 + NH^4.Cl \quad (2).$$

En faisant la même oxydation sans ajouter d'acide chlorhydrique au protochlorure d'étain, une très-vive réaction a lieu, et lorsque tout l'acide azotique a été ajouté, on

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 303.

(2) 0gr,452 de ce sel ont produit 0,186 d'acide stannique, correspondant à 0,146 d'étain ; soit 32,30 pour 100. Le calcul donne 32,06 pour 100.

obtient une liqueur limpide, qui, lorsqu'on a opéré sur des liqueurs suffisamment concentrées, laisse déposer pendant le refroidissement des petites aiguilles déliquescentes. Le bouillonnement qui a lieu pendant la réaction est si vif, qu'on ne doit ajouter le corps oxydant que par petites portions et opérer sur peu de matière à la fois.

En opérant sur 100 grammes de protochlorure d'étain cristallisé dissous dans 50 grammes d'eau bouillante, il faut employer pour compléter l'oxydation une quantité d'acide azotique correspondant à peu près à 16 grammes d'acide anhydre.

Le liquide obtenu est sirupeux, dépose des aiguilles pendant le refroidissement et ne contient ni ammoniaque ni acide azotique. La réaction s'exprime donc comme il suit :

$$6(\mathrm{Sn\,Cl} + 2\mathrm{Aq}) + 2\mathrm{NO^5} = 3\mathrm{Sn\,Cl^2} + 3\mathrm{Sn\,O^2} + 2\mathrm{NO^2}.$$

En employant plus d'eau que ci-dessus, la réaction perd de sa netteté; ainsi avec 1 partie de protochlorure et $1\frac{1}{2}$ d'eau, il faut sensiblement 3 équivalents d'acide azotique sur 6 de protochlorure, et il reste de l'acide azotique fixé au produit :

$$6(\mathrm{Sn\,Cl} + 2\mathrm{Aq}) + 3\mathrm{NO^5} = 3\mathrm{Sn\,Cl^2} + 3\mathrm{Sn\,O^2} + \mathrm{NO^5} + \mathrm{NO^2}.$$

Avec cinq ou six fois plus d'eau, la réaction se fait d'une manière imparfaite et il faut des quantités beaucoup plus grandes d'acide azotique. Du reste on ne peut constater la formation de l'ammoniaque dans aucun de ces cas.

Le chlorate de potasse produit l'oxydation d'une manière très-énergique; et quelle que soit la quantité d'eau ajoutée, on obtient un liquide qui, évaporé à une douce chaleur, reproduit les aiguilles ci-dessus. Ces cristaux séparés du liquide environnant ont été desséchés sur une brique; ils ont donné à l'analyse les nombres suivants :

$5^{gr},000$ ont employé, après réduction par le zinc, un volume de permanganate correspondant à $1^{gr},833$ d'étain.

$0^{gr},500$ ont produit 0,233 d'acide stannique et 0,898 de chlorure d'argent = 0,2221 de chlore.

$1^{gr},910$ ont produit 3,424 de chlorure d'argent = 0,847 de chlore.

Ces nombres conduisent à la formule

$$SnCl^2 + 3Aq.$$

			Calcul.	
Sn.....	36,66	36,64	59	37,58
Cl^2.....	44,42	44,34	71	45,22
3 Aq...	18,92	19,02	27	17,20

La différence en plus trouvée sur l'eau provient du liquide sirupeux qui entoure les cristaux et qu'il est difficile d'enlever complétement.

Desséchés dans le vide, ces cristaux se comportent comme le bichlorure d'étain ordinaire ($SnCl^2 + 5Aq$), c'est-à-dire qu'ils perdent 1 équivalent d'eau et se transforment définitivement en bichlorure à 2 équivalents,

$$SnCl^2 + 2Aq \ (1).$$

Ainsi le liquide obtenu par l'oxydation du protochlorure d'étain en dissolution concentrée, renferme à la fois du bichlorure d'étain et de l'acide stannique; en évaporant ce liquide à une douce chaleur, la plus grande partie du bichlorure cristallisé et l'eau mère sirupeuse qui reste, retiennent l'acide stannique qui y reste dissous à la manière des oxydes récemment décrits par M. Béchamp (2).

La fixation par le bichlorure d'étain d'une moindre quantité d'eau, pendant sa cristallisation, paraît tenir dans cette

---

(1) 0,672 de cristaux desséchés dans le vide, réduits par le zinc, ont employé un volume de permanganate correspondant à 0,268 d'étain, soit 39,87 pour 100. Le calcul donne 39,56 pour 100.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVII, page 296.

circonstance à la présence de l'acide stannique; car on obtient les mêmes cristaux à 3 équivalents d'eau, en faisant dissoudre de l'acide stannique dans du bichlorure d'étain.

0gr,394 de cristaux ainsi obtenus ont produit 0,146 d'étain métallique (déterminé par le permanganate), soit 37,05 pour 100. Le calcul donne 37,58 pour 100.

Dissolution du protoxyde d'étain dans le bichlorure.

Le protoxyde d'étain soit en pâte, soit à l'état d'hydrate sec, se dissout dans le bichlorure d'étain avec la plus grande facilité. En dissolvant ainsi 1 équivalent de protoxyde dans 1 équivalent de bichlorure d'une densité de 1,800, en s'aidant de la chaleur, on obtient un liquide épais, coulant difficilement et qui dépose, en le refroidissant avec de la glace, des aiguilles déliquescentes formées de protochlorure d'étain combiné à 4 équivalents d'eau.

1gr,934 de ces cristaux ont employé un volume de permanganate correspondant à 0,861 d'étain.

1gr,729 ont produit 0,990 d'acide stannique correspondant à 0,778 d'étain et 1,995 de chlorure d'argent = 0,480 de chlore.

			Calcul.	
Sn.....	44,98	44,98	59	45,22
Cl	»	27,70	35,5	27,20
4 Aq...	»	27,32	36	27,58

Ces nombres conduisent à la formule

$$SnCl + 4Aq.$$

Le liquide, décanté de ces cristaux et évaporé à une douce chaleur, dépose vers la fin des aiguilles de bichlorure à 3 équivalents d'eau; il est ainsi formé d'une dissolution d'acide stannique dans du bichlorure; la réaction s'exprime comme il suit :

$$2SnCl^2 + 2SnO = 2SnCl + SnCl^2 + SnO^2.$$

En continuant d'ajouter du protoxyde d'étain, il arrive un moment où tout le liquide se prend en masse; en filtrant le mélange, la dissolution filtrée ne contient plus d'étain au maximum; évaporée, elle abandonne une cristallisation de protochlorure d'étain ordinaire à 2 équivalents d'eau.

0gr,563 de ces métaux ont employé un volume de permanganate correspondant à 0,295 d'étain, soit 52,39 pour 100. Calcul = 52,44 pour 100.

Le précipité resté sur le filtre est formé d'acide stannique mélangé au léger excès de protoxyde ajouté; d'après la réaction :

$$\text{Sn Cl}^2 + 2\,\text{Sn O} = 2\,\text{Sn Cl} + \text{Sn O}^2.$$

En ajoutant au bichlorure d'étain des quantités de protoxyde moindres que 1 équivalent sur 1 équivalent de bichlorure et opérant sur des liquides très-concentrés, on obtient une masse d'aiguilles enchevêtrées contenant à la fois du bichlorure et du protochlorure.

Oxydation du protochlorure d'étain par l'acide chromique.

En dissolvant du protochlorure d'étain à chaud dans son poids d'eau, et y ajoutant peu à peu de l'acide chromique cristallisé, la réaction s'opère très-vivement et on reconnaît que l'oxydation est complète lorsque sur 6 équivalents de protochlorure on a ajouté 4 équivalents d'acide chromique. On obtient ainsi un liquide épais d'un vert émeraude, qui abandonne en se refroidissant les mêmes cristaux de bichlorure d'étain à 3 atomes d'eau; la réaction se représente donc par

$$6\,(\text{Sn Cl} + 2\,\text{Aq}) + 4\,\text{Cr O}^3 = 3\,\text{Sn Cl}^2 + 3\,\text{Sn O}^2 + 2\,\text{Cr}^2\,\text{O}^3.$$

L'oxyde de chrome récemment précipité se dissout facilement dans le bichlorure d'étain en reproduisant cette

même dissolution verte analogue à celles qu'a obtenues M. Béchamp en dissolvant le même oxyde dans le sesquichlorure de fer.

NOTE SUR LA LUMIÈRE DE L'ARC VOLTAIQUE;

PAR M. LÉON FOUCAULT (1).

Communiquée à la Société Philomathique le 20 janvier 1849.

L'arc du charbon, qui est sans contredit le plus facile à manier, fournit à l'analyse prismatique le plus curieux et le plus éblouissant spectacle. Son spectre est sillonné, comme on sait, dans toute son étendue, d'une multitude de raies lumineuses irrégulièrement groupées; mais parmi elles on remarque une ligne double située sur la limite du jaune et de l'orangé. Cette double raie rappelant par sa forme et sa situation la raie D du spectre solaire, j'ai voulu rechercher si elle lui correspondait; à défaut d'instruments pour mesurer les angles j'ai eu recours à un procédé particulier.

J'ai fait tomber sur l'arc lui-même une image solaire formée par une lentille convergente, ce qui m'a permis d'observer à la fois superposés le spectre électrique et le spectre solaire; je me suis assuré de la sorte que la double ligne brillante de l'arc coïncide exactement avec la double ligne noire de la lumière solaire.

(1) Nous reproduisons textuellement un passage d'un ancien travail de M. Léon Foucault, tel qu'il a été imprimé dans le journal *l'Institut*, numéro du 7 février 1849. Ce travail ne paraît pas suffisamment connu des physiciens et nous n'en avions nous-même aucun souvenir lorsque, dans le cahier de février de ces *Annales*, nous avons présenté comme entièrement neuves les expériences de M. Kirchhoff sur les rapports des raies obscures du spectre solaire avec les raies brillantes du spectre des flammes. (E. VERDET.)

Ce procédé d'investigation m'a fourni matière à quelques observations inattendues. Il m'a d'abord prouvé l'extrême transparence de l'arc qui ne porte à la lumière solaire qu'une ombre légère ; il m'a montré que cet arc, placé sur le trajet d'un faisceau de lumière solaire, absorbe les rayons D, en sorte que ladite raie D de la lumière solaire se renforce considérablement quand les deux spectres sont exactement superposés. Quand, au contraire, ils débordent l'un sur l'autre, la raie D apparaît plus noire qu'à l'ordinaire dans la lumière solaire et se détache en clair dans le spectre électrique, ce qui fait qu'on juge facilement de leur parfaite coïncidence. Ainsi l'arc nous offre un milieu qui émet pour son propre compte les rayons D, et qui, en même temps, les absorbe lorsque ces rayons viennent d'ailleurs.

Pour faire l'expérience d'une manière plus décisive encore, j'ai projeté sur l'arc l'image réfléchie d'une des pointes incandescentes de charbon qui, comme tous les corps solides en ignition, ne donne pas de raie, et dans ces circonstances la raie D m'est apparue comme dans la lumière solaire.

Passant alors à l'examen des arcs fournis par d'autres matières, j'ai presque constamment trouvé la raie D positive et à sa place, et j'ai constaté qu'elle coïncide exactement aussi avec la raie brillante de la flamme de la bougie.

Quand on emploie comme pôles des métaux qui ne font apparaître que faiblement cette raie D, comme le fer et le cuivre, on peut toujours la faire revivre avec une intensité extraordinaire en les touchant avec la potasse, la soude ou l'un des sels formés de chaux ou de l'une de ces bases.

Avant de rien conclure de la présence presque constante de la raie D, il faudra sans doute s'assurer si son apparition ne décèle pas une même matière qui serait mêlée à tous nos conducteurs. Néanmoins, ce phénomène nous semble dès aujourd'hui une invitation pressante à l'étude des spectres des étoiles, car, si par bonheur on y retrouvait cette

même raie, l'astronomie stellaire en tirerait certainement parti.

J'ai tenté aussi de faire concourir ces différents arcs, comme celui du charbon avec la lumière solaire, et dans ces circonstances j'ai encore été frappé par l'apparition de phénomènes imprévus. Pendant la coïncidence de ces différents spectres, j'ai vu les raies électriques se détacher sur le fond relativement uniforme du spectre solaire, de sorte qu'on pouvait constater que, malgré l'apparence de leur disposition fortuite, elles possèdent toutes la nuance que leur assigne leur réfrangibilité; cette appréciation se fait d'une manière sûre, car le terme de comparaison n'est pas loin.

Mais ce qui frappe surtout dans cette expérience, c'est que parmi ces raies électriques il en est qui possèdent une intensité absolue énormément supérieure à celle du rayon solaire correspondant. Dans l'arc de l'argent notamment, on trouve une raie verte pour ainsi dire ingrossissable par les prismes et d'un éclat éblouissant. C'est une véritable source de lumière simple; et comme cette raie est isolée, comme l'arc d'argent est transparent, tranquille et durable, rien n'empêchera de rendre cette source de lumière verte aussi intense qu'on voudra et de l'utiliser pour la démonstration de phénomènes que la théorie seule indiquait jusqu'à présent. La photographie nous servira à mesurer l'intensité extrême de ce beau rayon, dont on pourra constater aussi, sans aucun doute, l'action calorifique.

D'autres rayons très-intenses vont encore se localiser dans les différentes parties de ces spectres et même aux extrémités, et il a de grandes chances pour y découvrir des raies isolées dont les rayons correspondants ne peuvent être aperçus dans la lumière solaire.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

I. — Sur la polarisation chimique de l'oxygène neutre pendant la combustion lente du phosphore; par M. C.-F. Schœnbein (1).

Nous avons inséré au tome LV, page 216, de ces *Annales* un extrait d'un Mémoire sur l'oxygène, dans lequel l'auteur, M. Schœnbein, s'attache à démontrer l'existence de deux espèces d'oxygènes actifs, savoir : l'oxygène actif négatif ou ozone ordinaire, ⊖, l'oxygène actif positif ou antozone ⊕ existant dans certains peroxydes tels que l'eau oxygénée et le bioxyde de barium. M. Schœnbein admet que de la combinaison de l'ozone et de l'antozone il résulte de l'oxygène ordinaire.

Les nouvelles publicatious dont nous rendons compte ont pour but de développer cette idée.

On sait que l'ozone se forme pendant la combustion lente du phosphore. M. Schœnbein admet que, dans cette circonstance, l'oxygène ordinaire se polarise en partie, c'est-à-dire se sépare en oxygène positif qui forme avec l'eau de l'eau oxygénée, et en oxygène négatif (ozone) qui devient libre, mais dont la plus grande portion est employée à la production de l'acide phosphoreux. Cette opinion est fondée, comme on voit, 1° sur le fait connu de la formation de l'ozone dans l'oxydation lente du phosphore; 2° sur le

(1) *Gelehrte Anzeigen der Königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften*, nos 18 à 21. — *Journal für praktische Chemie*, tome LXXVIII, page 63; 1859, nos 17 et 18, et *Poggendorff's Annalen*, tome CVIII, page 471; 1859, no 11.

fait de la production de l'eau oxygénée dans la même réaction. C'est ce dernier fait que M. Schœnbein démontre dans son Mémoire.

Il s'agit de prouver que l'acide phosphoreux (phosphatique) provenant de l'oxydation lente du phosphore renferme de l'eau oxygénée.

L'auteur commence par indiquer les réactions qu'offre un tel mélange d'acide phosphoreux et d'eau oxygénée préparé artificiellement :

1°. Une solution étendue d'acide chromique renfermant 1 pour 100 de cet acide, traitée par ce mélange, se colore d'abord en bleu, puis elle laisse dégager de l'oxygène ordinaire, et se colore en vert en formant un sel de chrome. Une solution étendue d'acide phosphoreux ne réduit pas la solution chromique.

2°. Le mélange d'acide phosphoreux et d'eau oxygénée décolore instantanément l'acide permanganique ou le permanganate de potasse, avec un vif dégagement d'oxygène ordinaire et formation d'un sel manganeux. L'acide phosphoreux, en solution étendue, réduit aussi l'acide permanganique, mais sans dégagement d'oxygène.

3°. Le mélange dont il s'agit dégage de l'oxygène ordinaire, du peroxyde de plomb, en même temps qu'il se forme un sel de plomb.

4°. Le mélange très-étendu d'eau ne bleuit pas l'empois ioduré (1 partie d'iodure de potassium, 10 parties d'amidon, 1000 parties d'eau), mais il le bleuit instantanément lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfate ferreux (1).

5°. Le mélange coloré moyennement en bleu par l'indigo se décolore lentement à la température ordinaire, immédiatement par l'addition de quelques gouttes de sulfate ferreux.

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 218.

6°. Le mélange peut être exposé pendant des heures entières à l'action d'une température de 100 degrés, sans qu'il perde le pouvoir de colorer l'empois ioduré sous l'influence du sulfate ferreux.

7°. Le noir de platine mis en contact avec le mélange n'occasionne pas un dégagement sensible d'oxygène; mais lorsqu'on agite la poudre métallique pendant quelque temps avec le liquide, celui-ci perd la propriété de bleuir l'empois ioduré sous l'influence du sulfate ferreux.

8°. Le mélange peut être laissé pendant des journées entières au contact du phosphore, sans perdre le pouvoir de bleuir l'empois ioduré avec le concours du sulfate ferreux. Pourtant, par un contact très-prolongé, il perd ce pouvoir.

Telles sont les réactions d'un mélange préparé artificiellement d'acide phosphoreux et d'eau oxygénée.

D'un autre côté, lorsqu'on abandonne pendant dix-huit à vingt-quatre heures, à l'air libre et à une température de 16 à 20 degrés, un certain nombre de bâtons de phosphore à moitié recouverts d'eau, la liqueur acide que l'on obtient ainsi possède exactement les propriétés que l'on vient d'indiquer, et qui appartiennent à un mélange d'acide phosphoreux et d'eau oxygénée. L'auteur en conclut qu'il se forme de l'eau oxygénée pendant la combustion lente du phosphore.

Nous avons indiqué plus haut l'interprétation qu'il donne de ce fait.

En ce qui concerne la quantité d'eau oxygénée qui se produit dans cette circonstance, il cite l'expérience suivante : Après avoir abandonné à l'air six bâtons de phosphore assez épais, longs de 16 centimètres environ, et plongeant à moitié dans l'eau à 18 degrés, il a obtenu, au bout de vingt heures, un liquide acide dont 10 centimètres cubes ont dégagé 12 centimètres cubes d'oxygène ordinaire au contact d'une solution de permanganate de potasse.

II. — Sur la polarisation chimique de l'oxygène neutre pendant la combustion lente de l'éther.

C'est un fait connu depuis longtemps que pendant la combustion lente de l'éther il se dégage de l'ozone ou un corps analogue à l'ozone. Comme il résulte des recherches précédemment exposées que dans la combustion lente du phosphore la formation de l'ozone est accompagnée de la production de l'eau oxygénée, on pouvait supposer que ce dernier corps se formerait peut-être pendant la combustion lente de l'éther. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Pour opérer la combustion lente de l'éther, on introduit environ 1 gramme d'éther et plusieurs grammes d'eau dans un flacon de 1 litre environ, et l'on plonge ensuite dans le vase une spirale de platine formée par un fil un peu gros et dont l'extrémité a été portée au rouge. La vapeur d'éther brûle lentement dans ces conditions aux dépens de l'air du flacon, et il se forme une petite quantité d'eau oxygénée qui reste en dissolution dans l'eau, si l'on agite vivement ce liquide avec l'air du flacon. Pour prouver qu'il en est ainsi, on ajoute quelques gouttes d'une dissolution étendue d'acide chromique et quelques grammes d'éther. Par l'agitation celui-ci se colore en bleu. Le phénomène devient beaucoup plus sensible lorsque, après avoir insufflé de l'air dans le flacon, on y introduit de nouveau la spirale de platine et qu'on répète ces opérations dix ou douze fois, en ayant soin d'agiter chaque fois le liquide. L'éther prend alors une magnifique teinte bleu d'azur. On sait que cette teinte se développe aussi lorsqu'on ajoute de l'acide chromique à une liqueur aqueuse renfermant de l'eau oxygénée; mais dans des solutions aqueuses cette teinte est fugitive, tandis qu'elle persiste pendant plusieurs heures lorsqu'on emploie de l'éther. Le caractère dont il s'agit indique déjà la présence de l'eau oxygénée dans le liquide tenant en dissolution les produits de la combustion lente de l'éther. Ce liquide

possède en outre quelques-uns des autres caractères qui ont été mentionnés plus haut : il réduit le permanganate de potasse, en présence de l'acide sulfurique, et avec dégagement d'oxygène ; il réduit les ferrates, les hypochlorites, le peroxyde de plomb, avec dégagement d'oxygène. Il ne colore pas tout seul la teinture de gaïac, mais sous l'influence des corpuscules du sang ou d'une solution de sulfate ferreux il y développe une couleur bleue intense. Il colore rapidement en bleu un mélange de solutions étendues de ferricyanure rouge et de sel ferrique, mélange qui n'est point coloré par l'éther seul.

Toutes ces réactions indiquent la présence de l'eau oxygénée dans ce liquide. L'eau oxygénée se forme dans cette condition par la combinaison de l'oxygène positif ⊕ avec l'eau ; on doit se demander ce que devient dans ce cas l'oxygène négatif (ozone) ⊖, formé en même temps que l'oxygène positif ⊕ par la polarisation de l'oxygène ordinaire.

Les expériences qui ont été faites à cet égard indiquent que l'oxygène négatif se combine au moment de sa formation à de l'éthylène (élayle) produit de la transformation de l'éther.

Lorsqu'on introduit du gaz oléfiant dans un grand ballon de 30 litres renfermant de l'ozone préparé à l'aide du phosphore et soigneusement lavé, on voit apparaître au moment du mélange un nuage blanc, et il se forme un corps doué des propriétés suivantes : il irrite fortement les yeux, il bleuit rapidement le papier ioduré et amidonné. Lorsqu'on introduit de l'eau dans le ballon, celle-ci rougit immédiatement le papier de tournesol, et bleuit d'une manière très-intense le papier ioduré et amidonné. Mais bientôt le liquide perd cette dernière propriété, en même temps que sa réaction acide augmente. A ce moment il renferme une quantité très-sensible d'acide formique produit par la transformation de l'élayle ozoné.

Le produit de la combustion lente de l'éther possède des

propriétés qui y indiquent à la fois la présence de l'eau oxygénée, et la présence de l'élayle ozoné. Il bleuit immédiatement le papier ioduré et amidonné et rougit le papier de tournesol; l'acide produit possède tous les caractères de l'acide formique.

De ces faits il semble donc permis de tirer la conclusion suivante : Pendant la combustion lente de l'éther et sous la double influence du platine chauffé et de la vapeur d'éther, l'oxygène neutre est polarisé en quantité notable; l'oxygène positif ⊕ se combine avec les éléments de l'eau en formant de l'eau oxygénée, tandis que l'oxygène négatif ⊖ (ozone) se combine, au moins en partie, à l'élayle pour former de l'élayle ozoné.

III. — Sur la polarisation chimique de l'oxygène neutre pendant l'électrolyse.

Il y a vingt ans que l'auteur de ce Mémoire a observé pour la première fois la formation de l'ozone pendant l'électrolyse de l'eau. D'après ses idées actuelles sur la nature de ce corps, il lui a semblé que l'ozone ou oxygène négatif ⊖ ne pouvait se former que par suite d'une polarisation de l'oxygène ordinaire et que par conséquent sa formation devait être accompagnée de celle de l'oxygène positif ⊕. Il en est ainsi dans l'électrolyse de l'eau. On sait d'après les observations de M. Meidinger (1853) que dans les circonstances où l'ozone se produit, c'est-à-dire lorsque l'eau soumise à l'électrolyse est maintenue à une basse température, il se produit aussi autour de l'électrode positive des quantités appréciables d'eau oxygénée. Or celle-ci se forme évidemment par l'union de l'eau avec de l'oxygène positif ⊕. Il est facile de s'assurer que lorsque l'électrolyse se fait dans des conditions telles, qu'il ne se produit pas d'ozone, il ne se forme pas non plus d'eau oxygénée. La présence de

celle-ci dans l'eau soumise à l'électrolyse peut être reconnue en ajoutant à cette eau, d'ailleurs fortement refroidie, une très-petite quantité d'une solution de permanganate de potasse additionnée d'acide nitrique. Le liquide se décolore autour de l'électrode positive, en même temps qu'un papier ioduré et amidonné, qu'on expose humide, dans l'atmosphère d'oxygène dégagé à cette électrode, bleuit, ce qui indique un dégagement d'ozone.

Il résulte des faits précédemment exposés que le courant voltaïque exerce sur l'oxygène ordinaire contenu dans l'eau une action polarisante tout à fait analogue à celle que le phosphore et l'éther en voie d'oxydation exercent sur l'oxygène libre. Ne pourrait-on pas voir dans ce fait de la polarisation de l'oxygène, et dans sa séparation en $\oplus$ et $\ominus$, la cause première de la décomposition électrolytique de l'eau. Celle-ci se décompose sous l'influence du courant voltaïque par la raison que l'oxygène ne possède plus aucune affinité pour l'hydrogène polarisé $\oplus$ et $\ominus$. Si dans l'électrolyse de l'eau il se dégage une si grande quantité d'oxygène ordinaire, cela tient à cette circonstance que l'oxygène positif et l'oxygène négatif se combinent de nouveau, pour la plus grande partie, autour de l'électrode positive, pour former de l'oxygène ordinaire.

M. Baumert a observé que la présence de l'acide chromique dans l'eau électrolysée favorise la production de l'ozone. Ce fait trouve une explication toute naturelle, si l'on se rappelle que la formation de l'ozone est accompagnée de celle de l'eau oxygénée, et que celle-ci est détruite par l'acide chromique avec dégagement d'oxygène ordinaire. A mesure donc que l'oxygène positif $\oplus$ se fixe sur l'eau, il est détruit par l'acide chromique, ce qui l'empêche naturellement de reconstituer de l'oxygène ordinaire avec l'ozone $\ominus$ produit en même temps que lui par l'électrolyse de l'eau.

IV. — Sur la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par le platine métallique.

Lorsque l'eau oxygénée est décomposée par la solution de permanganate de potasse ou d'acide chromique, M. Schœnbein admet que l'oxygène négatif ⊖ contenu dans ces ozonides (1) se combinant à l'oxygène positif ⊕ de l'eau oxygénée, forme de l'oxygène ordinaire qui se dégage. Mais s'il en est ainsi, comment s'accomplit la décomposition de l'eau oxygénée par le platine qui ne peut point céder de l'oxygène négatif comme font les ozonides d'après l'auteur? Il y a là une difficulté (2). Pour la résoudre, M. Schœnbein cite quelques faits qui sont de nature à prouver selon lui que, sous l'influence du contact avec le platine, une partie de l'oxygène positif de l'eau oxygénée se convertit en oxygène négatif, lequel forme de l'oxygène ordinaire avec une autre partie de l'oxygène positif de l'eau oxygénée

---

Examen chimique de l'acide vulpique; par MM. F. Moeller et A. Strecker (3).

Mémoire lu le 3 décembre 1858 et le 3 juin 1859 à la Videnskabs-Selskab de Christiania.

Parmi les principes immédiats que l'on a retirés des lichens et dont on doit la connaissance aux travaux de MM. Stenhouse, Schunk, Rochleder et Heldt, Schneder-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 223.

(2) Dans l'extrait que nous avons donné du Mémoire de M. Schœnbein, nous avons signalé cette difficulté dans une Note aux lecteurs des *Annales*. (A. W.)

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXIII, page 56 (nouvelle série, tome XXXVII); janvier 1860.

mann et Knop, il en est un, l'acide vulpique, que M. Bebert a extrait de la *Cetraria vulpina* et dont la nature chimique est encore fort peu connue. La *Cetraria vulpina* étant très-abondante en Norwége, où on l'emploie, mélangée avec de la noix vomique, pour empoisonner les loups, il nous a été facile de nous procurer une quantité notable d'acide vulpique que nous avons soumis à un examen attentif.

Pour préparer cet acide, on fait macérer 1 partie du lichen avec 20 parties d'eau tiède, on ajoute une petite quantité de lait de chaux, et au bout de six heures on passe. Le résidu est épuisé par de nouvelles quantités d'eau et de lait de chaux, équivalant à la moitié des quantités primitivement employées. Les liqueurs réunies sont légèrement sursaturées par l'acide chlorhydrique qui y fait naître un abondant précipité jaune floconneux.

Ce précipité, indépendamment d'une petite quantité de chlorophylle et de matière résineuse, est essentiellement formé d'acide vulpique, qu'il est très-facile d'obtenir pur par voie de cristallisation dans l'alcool concentré et bouillant ou dans l'éther.

Par le refroidissement de la solution éthérée, l'acide vulpique se sépare en aiguilles jaunes transparentes; par l'évaporation lente de cette solution éthérée, on l'obtient en prismes obliques assez volumineux. Ces cristaux sont transparents et possèdent à peu près la couleur du soufre rhombique.

L'acide vulpique est sensiblement insoluble dans l'eau, même bouillante; l'esprit-de-vin étendu en dissout des traces et, pour les dissoudre, il faut employer des quantités notables d'alcool absolu bouillant; par le refroidissement la plus grande partie de la matière dissoute se sépare de nouveau.

L'acide vulpique est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool; mais son meilleur dissolvant est le chloroforme.

Il fond au-dessus de 100 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée il se décompose en donnant des produits empyreumatiques et un résidu charbonneux.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{38} H^{14} O^{10}.$$

On a préparé et analysé les combinaisons suivantes qu'il forme avec les bases :

Vulpate de potasse.... $C^{38} H^{13} KO^{10} + 2HO$; aiguilles jaunes.
Vulpate d'ammoniaque. $Az H^3, C^{38} H^{14} O^{10} + 2HO$; aiguilles jaunes.
Vulpate de baryte..... $C^{38} H^{13} BaO^{10} + 7HO$; cristaux jaunes.
Vulpate d'argent...... $C^{38} H^{13} Ag O^{10}$; précipité jaune.

L'acide vulpique ressemble beaucoup, dans ses propriétés, à l'acide usnique, retiré par MM. Schnedermann et Knop de diverses espèces du genre *Usnea*, etc. Mais tandis que ce dernier acide fournit, en se dédoublant sous l'influence des alcalis, de la beta-orcine $C^{16} H^{10} O^4$, l'acide vulpique se dédouble dans ces circonstances en d'autres produits dont la description va suivre.

Décomposition de l'acide vulpique par l'hydrate de baryte. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide vulpique avec une solution saturée à chaud d'hydrate de baryte, il se dissout rapidement et bientôt il se forme dans la solution jaune un précipité d'oxalate de baryte, tandis qu'il se volatilise un liquide spiritueux qu'on a reconnu être de l'esprit-de-bois. La solution alcaline séparée de l'oxalate de baryte renferme, à l'état de combinaison avec la baryte, un nouvel acide, l'acide *alpha-toluique*.

Pour isoler cet acide, on dirige dans la liqueur un courant d'acide carbonique qui enlève l'excès de baryte, on la concentre après filtration, et on la sursature par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement il se forme un précipité cristallin abondant. On le recueille et on le purifie

par de nouvelles cristallisations soit dans l'alcool, soit dans l'éther, soit dans l'eau.

L'acide alpha-toluique constitue des lamelles incolores, larges, très-minces, irisées, et qui isolées représentent des rhombes aigus; elles ressemblent beaucoup aux cristaux d'acide benzoïque. L'acide fond à 76°,5 et répand déjà au-dessous de 100 degrés des vapeurs irritantes. Il distille sans altération à 265°,5. Sa densité est environ de 1,3. Son coefficient de dilatation pour 1 degré est de 0,000825 entre 33 et 135 degrés. A 83 degrés la densité de l'acide fondu est de 1,0778, et à 135 degrés elle est de 1,0334. Il résulte de ces nombres que l'acide éprouve une dilatation considérable en fondant.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante dans laquelle l'excès d'acide fond. Par le refroidissement l'acide se sépare d'abord à l'état liquide jusqu'à ce que la solution soit refroidie au-dessous du point de fusion. L'alcool le dissout très-facilement, ainsi que l'éther, qui l'enlève à la solution aqueuse.

Les alcalis et les carbonates alcalins, l'eau de chaux, l'eau de baryte et l'ammoniaque le dissolvent facilement ; les sels formés, très-solubles, ne cristallisent qu'avec difficulté.

La composition de l'acide alpha-toluique est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

Cet acide est isomérique avec l'acide toluique que M. Noad a obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le cymène $C^{20}H^{14}$, et qu'on avait regardé comme l'homologue de l'acide benzoïque. Il est probable, en raison de la grande analogie de propriétés qu'on remarque entre l'acide benzoïque et l'acide alpha-toluique, que c'est plutôt celui-ci qu'on doit envisager comme l'homologue de l'acide benzoïque. C'est lui et non l'acide toluique qui paraît se former,

lorsque, d'après M. Cannizaro, on décompose le cyanure de benzyle $C^{14}H^{7}Cy$ par la potasse.

L'acide alpha-toluique résiste énergiquement à l'action des réactifs oxydants : on peut le faire bouillir avec un mélange d'acide sulfurique *étendu* et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse sans lui faire éprouver d'altération. Lorsque dans ces réactions on emploie de l'acide sulfurique plus concentré, l'acide alpha-toluique se décompose en dégageant de l'essence d'amandes amères. Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure d'alpha-toluyle, lequel mis en contact avec l'ammoniaque se convertit en une amide cristallisable en paillettes rougeâtres et renfermant $\left.\begin{matrix} C^{16}H^{7}O^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az$.

Le dédoublement de l'acide vulpique sous l'influence de l'eau de baryte s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{38}H^{14}O^{10}}_{\text{Acide vulpique.}} + 8HO = 2\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide alpha-toluique.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Esprit-de-bois}}.$$

Acide oxatoluique. — Lorsque pour opérer la décomposition de l'acide vulpique on remplace l'eau de baryte par la potasse (d'une densité de 1,05 à 1,15), d'autres produits prennent naissance par l'ébullition prolongée du liquide. Celui-ci étant sursaturé par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique en abondance et il se précipite un corps cristallin qui constitue un nouvel acide, l'acide *oxatoluique*. La production de ce corps est d'ailleurs accompagnée de la formation de l'esprit-de-bois.

L'acide oxatoluique, convenablement purifié, cristallise en grands prismes rhomboïdaux droits et terminés par des sommets dièdres. Les cristaux sont friables, assez durs et fusibles à 154 degrés sans décomposition. L'acide se volatilise à une température plus élevée, mais non sans se décomposer. Il se dissout en très-petite quantité dans l'eau

bouillante, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{32}H^{16}O^{6},$$

controlée par l'analyse des sels de baryte, $C^{12}H^{15}BaO^{6}+4Aq$, d'argent, $C^{32}H^{15}AgO^{6}$, de plomb, $C^{32}H^{15}PbO^{6}+4Aq$, ainsi que par celle de l'éther oxatoluique, $C^{32}H^{15}(C^{4}H^{5})O^{6}$.

Ce dernier composé, préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, forme des cristaux incolores, prismatiques, fusibles à 45°,5.

La potasse bouillante dédouble l'acide oxatoluique en acide oxalique et en toluène, dédoublement qui s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{32}H^{16}O^{6}}_{\text{Acide oxatoluique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique}} + \underbrace{2\,C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}$$

D'après cela, on pourrait représenter la constitution de l'acide oxatoluique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{4}O^{4} \\ C^{14}H^{7} \\ C^{14}H^{7} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{2}, \text{ dérivée du type } \begin{matrix} H^{2} \\ H^{2} \\ H \\ H \end{matrix}\Big\} O^{2}.$$

Quoi qu'il en soit, le dédoublement de l'acide vulpique par la potasse s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{38}H^{14}O^{10}}_{\text{Acide vulpique.}} + H^{6}O^{6} = \underbrace{C^{32}H^{16}O^{6}}_{\text{Acide oxatoluique}} + \underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Esprit-de-bois.}} + C^{4}O^{8}.$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur l'absorption du gaz acide chlorhydrique et du gaz ammoniac par l'eau; par MM. Roscoe et Dittmar (1).

Les expériences de M. Bunsen (2) et celles de M. Carius (3) ont prouvé que la loi de dissolution des gaz énoncée par Henry et par Dalton ne convient pas seulement aux gaz faiblement solubles, comme l'azote ou l'oxygène, mais à des gaz dont le dissolvant (eau ou alcool) absorbe plusieurs fois son volume, tels que l'acide carbonique et l'acide sulfureux. M. Carius, par des expériences dont il sera question plus loin, a même cru démontrer que cette loi s'appliquait au gaz ammoniac. Le travail de MM. Roscoe et Dittmar a au contraire pour objet de montrer que dans le cas des gaz extrêmement solubles la loi cesse de s'appliquer. Il touche également à d'autres questions intéressantes.

Le procédé suivi par M. Bunsen et par ses élèves pour vérifier la loi de Dalton consistait à faire ce qu'ils appellent l'analyse *absorptiométrique* d'un mélange gazeux, c'est-à-dire à mesurer directement l'absorption d'un mélange gazeux par l'eau ou l'alcool, à conclure de l'absorption ob-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 317; décembre 1859.

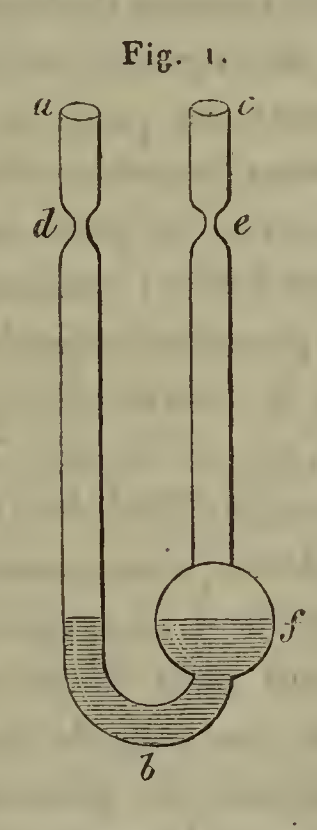
(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 496. Je profiterai de cette citation pour indiquer que la formule de la page 500 doit être changée de signe. (V.)

(3) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 418.

servée et de la loi de Dalton la composition du mélange, et à comparer cette conclusion avec les résultats de l'analyse chimique directe. M. Roscoe, ayant reconnu, dans un travail antérieur, que cette méthode n'est pas applicable au chlore, que ce gaz se comporte en effet avec l'eau d'une manière notablement différente, suivant qu'il est mélangé avec l'hydrogène ou avec l'acide carbonique (1), n'a pas cru pouvoir continuer à s'en servir, et, dans les recherches qu'il a exécutées de concert avec M. Dittmar, il a cherché à mesurer directement l'absorption des gaz sous des pressions différentes.

Pour observer d'abord la solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau à zéro et sous la pression de l'atmosphère, ces chimistes ont fait passer un courant modérément rapide de gaz bien lavé dans un tube en U, *abc*, étranglé aux points

Fig. 1.



d et *e*, renflé en *f*, contenant de l'eau distillée (1 à 2 grammes) dans la partie inférieure et dans le renflement, et environné de glace pilée humectée d'eau. Les extrémités

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVIII, page 197.

a et *c* communiquaient, par des tubes en caoutchouc, la première avec l'appareil producteur du gaz, la seconde avec l'atmosphère. Lorsque l'expérience avait duré un temps suffisant pour l'expulsion complète de l'air et la saturation de l'eau (des expériences préliminaires avaient appris quelle était cette durée), on attendait encore 30 à 40 minutes, puis on fermait rapidement les tubes en caoutchouc d'abord en *a*, ensuite en *c*, on portait l'appareil dans un mélange réfrigérant et on fermait à la lampe les étranglements *d* et *e*. Il ne restait plus qu'à observer la pression barométrique, à peser l'appareil et à doser l'acide dissous dans l'eau. A cet effet, on brisait l'appareil au sein d'une grande masse d'eau, de manière à former une dissolution très-étendue qu'on dosait par la méthode de Gay-Lussac. En retranchant du poids total de gaz le poids du gaz qui remplissait la capacité connue de la portion du tube *abc* qui ne contenait pas de liquide, on avait le poids du gaz dissous. En retranchant du poids de l'appareil le poids de la matière du tube et le poids total du gaz qui venait d'être déterminé, on avait le poids de l'eau.

L'expérience a montré que 1 gramme d'eau, à la température zéro et sous la pression ordinaire, absorbe $0^{gr},8241$ de gaz chlorhydrique; le volume de ce poids de gaz à zéro et sous la pression $0^{m},76$ est de 405,3 centimètres cubes.

Pour déterminer la solubilité de l'acide chlorhydrique à des pressions moindres qu'une atmosphère, on saturait de gaz, à la température de — 15 degrés, environ 2 grammes d'eau contenus dans un petit flacon pesé à l'avance; on réunissait ensuite, par un tube de caoutchouc garni intérieurement d'une spirale de platine, le col du flacon avec l'extrémité supérieure d'un tube divisé en millimètres qui plongeait par sa partie inférieure dans une cuvette à mercure et faisait fonction de manomètre; on retirait le mélange réfrigérant, et l'élévation de température déterminait un dégagement abondant de gaz chlorhydrique qui s'é-

chappait à travers le mercure de la cuvette et qu'on absorbait par une couche d'eau versée à la surface du mercure. Le courant de gaz expulsait tout l'air contenu dans le manomètre et n'y laissait que du gaz chlorhydrique. En plongeant quelques instants le flacon à absorption dans de l'eau plus ou moins chaude, on expulsait de nouveau une plus ou moins grande quantité de gaz, suivant qu'on voulait plus ou moins affaiblir la pression. Cette série d'opérations terminée, on enlevait la couche d'acide chlorhydrique qui recouvrait le mercure de la cuvette, on environnait de glace pilée le flacon à absorption, et on observait la pression lorsque l'équilibre était bien exactement établi, c'est-à-dire lorsqu'une agitation continuée pendant dix à quinze minutes ne modifiait pas la pression d'une manière appréciable. Il ne restait plus qu'à fermer le flacon à la lampe et à en analyser le contenu comme précédemment.

Sous une pression supérieure à une atmosphère, on se servait du même tube à absorption que sous la pression atmosphérique, mais on faisait communiquer l'extrémité *e* avec un flacon à trois tubulures contenant du mercure dans lequel plongeait un tube ouvert qui traversait la tubulure centrale. La troisième tubulure livrait passage à un tube qui se rendait au fond d'une grande éprouvette à pied pleine de mercure. Le gaz ne pouvait s'échapper par cette éprouvette qu'à la condition d'avoir une force élastique supérieure à la pression de l'atmosphère, et cet excès de pression était mesuré dans le tube vertical du flacon tritubulé qui fonctionnait comme manomètre à air libre.

Le tableau suivant, formé par interpolation au moyen de dix expériences, contient les poids d'acide chlorhydrique qui se dissolvent dans 1 gramme d'eau à zéro sous diverses pressions.

Pression.	Poids du gaz dissous.	Pression.	Poids du gaz dissous.	Pression.	Poids du gaz dissous.
m	gr	m	gr	m	gr
0,06	0,613	0,20	0,707	0,60	0,800
0,07	0,628	0,225	0,716	0,65	0,808
0,08	0,640	0,25	0,724	0,70	0,817
0,09	0,649	0,275	0,732	0,75	0,824
0,10	0,657	0,30	0,738	0,80	0,831
0,11	0,664	0,35	0,751	0,90	0,844
0,12	0,670	0,40	0,763	1,00	0,856
0,13	0,676	0,45	0,772	1,10	0,869
0,14	0,681	0,50	0,782	1,20	0,882
0,15	0,686	0,55	0,791	1,30	0,895
0,175	0,697				

Il n'y a évidemment aucune proportionnalité entre ces deux séries de nombres. Toutefois, au-dessus de la pression $0^{m},60$, les accroissements des poids du gaz dissous sont à peu près proportionnels aux accroissements de pression et paraissent même le devenir de plus en plus à mesure que la pression devient plus forte. Si donc l'on ne connaissait que les expériences relatives à des pressions supérieures, on pourrait être porté à supposer que le gaz dissous est formé de deux parties, dont l'une est combinée à l'eau en vertu d'une véritable affinité chimique, et l'autre est simplement dissoute suivant la loi de Dalton. Mais les expériences relatives à de basses pressions ne permettent pas d'admettre cette hypothèse. Toutefois elle renferme une portion de vérité, et il est incontestable qu'une partie du gaz chlorhydrique est unie à l'eau par une force qui ne la laisserait pas échapper quand bien même la pression extérieure serait nulle, car on peut faire passer indéfiniment de l'air à travers une dissolution de gaz chlorhydrique à zéro, sans que la proportion du gaz dissous descende au-dessous de $0^{gr},32$ par gramme d'eau.

Il n'a pas été difficile d'étudier la solubilité du gaz chlorhydrique à diverses températures sous la pression de l'atmosphère en entourant le tube à absorption d'eau plus ou moins chaude. Quinze expériences, effectuées entre les températures 0 et 60 degrés, ont permis de construire le tableau suivant :

Température.	Pois du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.	Température.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.	Température.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.
0°	0gr,825	22°	0gr,710	42°	0gr,626
2	0,814	24	0,700	44	0,618
4	0,804	26	0,691	46	0,611
6	0,793	28	0,682	48	0,603
8	0,783	30	0,673	50	0,596
10	0,772	32	0,665	52	0,589
12	0,762	34	0,657	54	0,582
14	0,752	36	0,649	56	0,575
16	0,742	38	0,641	58	0,568
18	0,731	40	0,633	60	0,561
20	0,721				

La lenteur avec laquelle la solubilité du gaz chlorhydrique décroît quand la température s'élève, doit être rapprochée d'un autre fait bien connu depuis longtemps, l'impossibilité d'expulser ce gaz par l'ébullition. On sait en effet qu'une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique n'entre en ébullition qu'à 110 degrés, et qu'à cette température il distille un mélange en proportions constantes de vapeurs d'eau et de gaz chlorhydrique. Ce mélange a même été regardé par M. Bineau comme une combinaison chimique en proportions définies, représentée par la formule

$$HCl, 16 HO.$$

MM. Roscoe et Dittmar n'ont pas adopté cette manière de voir, et ils en ont démontré l'inexactitude en faisant bouillir

la dissolution d'acide chlorhydrique sous diverses pressions. L'ébullition, au lieu de reproduire constamment le prétendu hydrate HCl, 16 HO, a produit une dissolution définie pour chaque pression et d'autant moins riche en acide que la pression était plus élevée. On en jugera par le tableau suivant, où P désigne la pression, Q le nombre de parties d'acide chlorhydrique contenues dans 100 parties de la dissolution qui entre en ébullition sous cette pression.

P.	Q.	P.	Q	P.	Q.
m		m		m	
0,05	23,2	0,80	20,2	1,70	18,8
0,10	22,9	0,90	19,9	1,80	18,7
0,20	22,3	1,00	19,7	1,90	18,6
0,30	21,8	1,10	19,5	2,00	18,5
0,40	21,4	1,20	19,4	2,10	18,4
0,50	21,1	1,30	19,3	2,20	18,3
0,60	21,7	1,40	19,1	2,30	18,2
0,70	20,4	1,50	19,0	2,40	18,1
0,76	20,24	1,60	18,9	2,50	18,0

M. Bineau avait également considéré comme un hydrate défini HCl, 12 HO la dissolution de composition constante que l'on obtient en soumettant à l'action d'une atmosphère sèche fréquemment renouvelée une dissolution de composition quelconque. En répétant cette expérience à diverses températures, MM. Roscoe et Dittmar, ont reconnu qu'elle donnait des résultats variables avec la température, mais satisfaisant à la relation suivante : *La dissolution qui par l'ébullition sous une pression déterminée est amenée à un état constant de composition, et qui possède par conséquent une température invariable d'ébullition sous cette pression, est précisément la même qu'on obtient par le contact prolongé de l'air sec sous la pression ordinaire à une température identique avec cette température d'ébullition.*

L'ensemble de ces expériences peut se formuler comme il suit : Si l'on admet, contrairement aux opinions établies, que la combinaison chimique puisse avoir lieu en proportions indéfinies, on peut dire qu'à toute température répond une combinaison déterminée d'acide chlorhydrique et d'eau qui ne peut être modifiée dans sa composition ni par un courant d'air ni par l'ébullition. Cet énoncé n'est pas d'ailleurs présenté par MM. Roscoe et Dittmar comme l'expression théorique de la réalité, mais comme un moyen de mettre en évidence combien la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau diffère profondément de la dissolution des autres gaz. Il ne paraît pas possible d'attribuer deux phénomènes si complétement différents à des forces de même nature.

La différence est moindre entre le gaz ammoniac et les autres gaz, bien que le gaz ammoniac soit plus soluble encore que le gaz chlorhydrique. Nous avons même mentionné plus haut les expériences de M. Carius qui tendaient à faire croire que la loi de dissolution du gaz ammoniac était exactement la même que celle des gaz les moins solubles. Mais ce résultat ne paraît pas devoir être admis. En répétant les expériences de M. Carius avec le procédé même que ce chimiste avait employé, MM. Roscoe et Dittmar n'ont pu obtenir ni des résultats conformes à la loi de Dalton, ni des résultats concordants entre eux dans des expériences consécutives. Cette circonstance les ayant convaincus que la méthode de M. Carius comportait des causes d'erreur graves et inévitables, ils ont préféré continuer à faire usage de celle qui leur avait servi pour le gaz chlorhydrique (1). Ils ont eu conséquemment, à la fin de chaque

---

(1) On trouvera le Mémoire de M. Carius à la page 129 du tome XCIX des *Annales de Chimie et de Pharmacie* (numéro d'août 1856). Nous ne croyons pas inutile d'ailleurs de décrire sommairement son procédé et de rapporter la critique qu'en ont faite MM. Roscoe et Dittmar.

L'absorption du gaz par l'eau avait lieu dans un tube de verre *ab*, *fig.* 2, de

expérience, à faire l'analyse d'une solution ammoniacale contenue dans un petit flacon fermé à la lampe. A cet effet

---

16 centimètres de longueur sur 17 millimètres de diamètre, présentant à 4 centimètres environ de l'extrémité fermée un rétrécissement *c* dont le diamètre intérieur était de 5 millimètres.

La surface interne de ce rétrécissement était exactement rodée sur celle d'un tube plein, de façon que lorsque ce tube était introduit dans l'appareil ainsi qu'on le voit sur la figure ci-contre, un volume constant de liquide se trouvât enfermé dans la partie inférieure comme dans un flacon. Le tube rempli d'eau distillée était placé au milieu d'un vase plus large, contenant lui-même de la glace ou de l'eau dont un thermomètre indiquait la température. Le gaz ammoniac, préparé à la manière ordinaire et lavé par une dissolution étendue de potasse, arrivait par un tube conducteur jusqu'au fond du renflement *b* et se dissolvait dans l'eau jusqu'à ce qu'elle fût saturée. Lorsque le passage du gaz semblait indiquer que cette saturation était complète, on prolongeait encore l'expérience pendant un quart d'heure; ensuite on enlevait un volume connu de liquide au moyen d'une pipette exactement jaugée, on essuyait rapidement la surface de la pipette et on la portait dans une longue éprouvette contenant un volume d'eau à zéro, égal à quinze ou vingt fois la capacité de la pipette. On fermait l'éprouvette avec un bouchon de liége de choix et on procédait à la pesée.

Fig. 2.



L'accroissement de poids, diminué du poids du verre de la pipette, faisait connaître le poids du liquide enlevé par la pipette. Le volume étant d'ailleurs connu, la densité se trouvait ainsi déterminée. On revenait alors au tube d'absorption, que l'on portait rapidement dans de la glace pilée, après avoir retiré le tube conducteur du gaz; on fermait le rétrécissement *c* avec le tube rodé préalablement refroidi et desséché, et on faisait écouler l'excès de dissolution contenu en dehors du renflement *b*. On lavait à l'eau refroidie la portion du tube supérieure au rétrécissement, on l'essuyait avec soin et

ils ont brisé ce flacon au sein d'une dissolution titrée d'a-

---

on y versait un volume connu d'une dissolution titrée d'acide sulfurique, colorée par le tournesol, qui la remplissait à peu près exactement. Soulevant alors pour un instant le tube qui fermait le rétrécissement *c*, on déterminait le mélange des deux dissolutions jusqu'à ce que le changement de couleur de la teinture de tournesol que contenait la dissolution d'acide sulfurique indiquât qu'on approchait de la neutralisation complète. On refermait le rétrécissement *c* et on faisait écouler tout le liquide dans un verre où il était conservé pour la suite des expériences. On répétait cette opération autant de fois qu'il était nécessaire pour combiner avec l'acide sulfurique la totalité du gaz ammoniac, et on vidait une dernière fois dans le verre faisant fonction de récipient tout l'appareil, y compris le renflement *b*. On lavait à l'eau distillée et, en réunissant l'eau de lavage aux liquides des opérations précédentes, on se trouvait avoir recueilli dans un même vase tout le gaz ammoniac de la dissolution à l'état de sulfate d'ammoniaque avec un léger excès d'acide sulfurique. On évaluait cet excès en versant goutte à goutte dans la liqueur jusqu'à neutralisation complète une dissolution ammoniacale très-étendue, dosée elle-même à l'aide de la dissolution titrée d'acide sulfurique. On dosait de même la dissolution très-étendue qui était résultée du mélange du liquide de la pipette avec un volume d'eau quinze à vingt fois supérieur, et cette deuxième analyse servait de contrôle à la première.

On opérait d'une manière analogue aux températures différentes de zéro, en substituant un bain liquide à la glace qui environnait le tube à absorption.

La densité et la composition de la liqueur étant ainsi connues, il était facile d'en déduire le volume de gaz (ramené à zéro et à $0^{m},76$) contenu dans le poids d'eau qui, à la température de l'expérience, ne contenant plus de gaz dissous, aurait un volume égal à l'unité. Ce volume est précisément le coefficient d'absorption.

MM. Roscoe et Dittmar objectent à M. Carius :

1°. Que d'après la grandeur de ses appareils l'équilibre de température ne s'établit pas entre le tube à absorption et le liquide environnant aussi vite qu'il le suppose;

2°. Que la détermination exacte de la densité des dissolutions est une opération difficile dont les erreurs s'ajoutent aux erreurs inévitables;

3°. Que le gaz ammoniac étant plus léger que l'air, il est impossible d'être sûr que dans un tube à absorption large et ouvert librement dans l'atmosphère le liquide est à la fin de l'expérience uniquement en contact avec du gaz ammoniac. La gravité de cette objection n'a pas besoin d'être indiquée.

Enfin M. Carius ayant déterminé l'influence de la pression au moyen de l'analyse absorptiométrique de mélanges de gaz ammoniac et d'hydrogène, cette partie de son travail est sujette aux objections que M. Roscoe a élevées contre toute analyse de ce genre appliquée aux mélanges gazeux qui contiennent un gaz très-soluble.

cide chlorhydrique, contenant plus d'acide qu'il n'était nécessaire pour neutraliser toute l'ammoniaque. Le poids de la dissolution d'acide chlorhydrique employée ayant été mesuré d'avance, il ne restait qu'à déterminer l'excès d'acide chlorhydrique libre qui y demeurait après la neutralisation de l'ammoniaque. C'est à quoi on parvenait aisément à l'aide d'une dissolution de soude caustique, titrée elle-même avec la dissolution d'acide chlorhydrique.

Les tableaux suivants contiennent, le premier les poids de gaz ammoniac qui se dissolvent dans 1 gramme d'eau à la température zéro sous diverses pressions, et le second les poids qui se dissolvent dans 1 gramme d'eau sous la pression d'une atmosphère et à diverses températures. Le premier résulte de l'interpolation de vingt-trois expériences et le second de l'interpolation de onze expériences.

Pression.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau à zéro.	Pression.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau à zéro.	Pression.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau à zéro.
m	gr	m	gr	m	gr
0,000	0,000	0,450	0,646	1,250	1,258
0,010	0,044	0,500	0,690	1,300	1,310
0,020	0,084	0,550	0,731	1,350	1,361
0,030	0,120	0,600	0,768	1,400	1,415
0,040	0,149	0,650	0,804	1,450	1,469
0,050	0,175	0,700	0,840	1,500	1,526
0,075	0,228	0,750	0,872	1,550	1,584
0,100	0,275	0,800	0,906	1,600	1,645
0,125	0,315	0,850	0,937	1,650	1,707
0,150	0,351	0,900	0,968	1,700	1,770
0,175	0,382	0,950	1,001	1,750	1,835
0,200	0,411	1,000	1,037	1,800	1,906
0,250	0,465	1,050	1,075	1,850	1,976
0,300	0,515	1,100	1,117	1,900	2,046
0,350	0,561	1,150	1,161	1,950	2,120
0,400	0,607	1,200	1,208	2,000	2,195

Température.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.	Température.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.	Température.	Poids du gaz dissous dans 1 gr. d'eau.
0°	0gr,875	20°	0gr,526	40°	0gr,307
2	0,833	22	0,499	42	0,290
4	0,792	24	0,474	44	0,275
6	0,751	26	0,449	46	0,259
8	0,713	28	0,426	48	0,244
10	0,679	30	0,403	50	0,229
12	0,645	32	0,382	52	0,214
14	0,612	34	0,362	54	0,200
16	0,582	36	0,343	56	0,186
18	0,554	38	0,324		

On voit par ces nombres que l'influence de la température et de la pression sont beaucoup plus sensibles que dans le cas du gaz chlorhydrique, et que l'écart de la loi de Dalton est beaucoup moindre. Les poids de gaz dissous dans 1 gramme d'eau croissent moins vite que la pression tant que la pression est moindre que 1 mètre, ils croissent plus vite lorsque la pression est plus grande; ils tendent vers zéro lorsque la pression diminue indéfiniment, et enfin si on les calculait en les supposant proportionnels à la pression et prenant pour point de départ le poids du gaz dissous sous la pression de 1 mètre, on obtiendrait des nombres qui, bien que fort différents des nombres réels, seraient au moins du même ordre de grandeur. Il en serait tout autrement dans le cas de l'acide chlorhydrique. Il n'est donc pas impossible que l'absorption du gaz ammoniac résulte des mêmes forces que l'absorption des gaz faiblement solubles.

Expériences sur la solubilité des mélanges salins; par M. F. Pfaff (1).

M. F. Pfaff a soumis à l'action dissolvante de l'eau divers mélanges de deux sels formés par le même acide et incapables par conséquent de réagir l'un sur l'autre. Afin d'opérer à une température bien définie et d'éviter toutes les erreurs dues au phénomène de la sursaturation, il a préparé toutes ses dissolutions en laissant le mélange des deux sels finement pulvérisés en contact pendant vingt-quatre heures avec de l'eau maintenue à zéro et fréquemment agitée. Au bout de ces vingt-quatre heures on versait la liqueur et les sels non dissous dans une capsule plate environnée de neige, on agitait pendant un quart d'heure, on filtrait et on analysait la dissolution.

Les trois sulfates de soude, de magnésie et de cuivre ont donné les résultats suivants :

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIX, page 224; août 1856.

		100 parties d'eau à la température 0° dissolvent	5,155 p. de sulfate de soude, 28,067 p. de sulfate de magnésie, 15,107 p. de sulfate de cuivre.
Dans un mélange de	sulfate de cuivre et sulfate de soude	100 p. d'eau à 0° dissolvent	8,038 p. de sulfate de cuivre et 6,311 p. de sulfate de soude.
Dans un mélange de	sulfate de cuivre et sulfate de magnésie	100 p. d'eau à 0° dissolvent	6,559 p. de sulfate de cuivre et 23,914 p. de sulfate de magnésie.
Dans un mélange de	sulfate de soude et sulfate de magnésie	100 p. d'eau à 0° dissolvent	13,086 p. de sulfate de soude et 15,306 p. de sulfate de magnésie.
Dans un mélange de	sulfate de soude, sulfate de magnésie et sulfate de cuivre	100 p. d'eau à 0° dissolvent	6,830 p. de sulfate de soude, 21,319 p. de sulfate de magnésie et 7,169 p. de sulfate de cuivre.

On voit par là que la solubilité d'un sel est singulièrement modifiée par la présence d'un autre sel de même acide dans la même dissolution. Elle peut être plus que doublée (sulfate de soude en présence du sulfate de magnésie) ou réduite de plus de moitié (sulfate de cuivre en présence du sulfate de magnésie). Il peut arriver que la solubilité des deux sels soit à la fois augmentée. C'est ce que M. Pfaff dit avoir observé dans le cas du sulfate de soude et du sulfate de potasse mélangés, mais il ne rapporte pas les résultats numériques de cette observation.

On peut tirer les mêmes conclusions d'expériences sur la solubilité des mélanges de nitrates qui se trouvent rapportées dans un Mémoire de M. Bernard Karsten *Sur la combinaison chimique* (1).

Ces phénomènes montrent avec quelle défiance on doit accepter certains raisonnements des géologues qui regardent comme évident que c'est toujours le sel le plus soluble qui se dissout en plus grande proportion dans l'eau ou dans tout autre dissolvant et particulièrement dans l'eau courante. Pour se faire une idée du mode d'action propre aux courants d'eau, M. F. Pfaff a introduit les mélanges salins ci-dessus mentionnés dans des tubes de verre de 12 millimètres de diamètre, fermés à la partie inférieure par du papier à filtre, qu'il a environnés de neige et fait traverser par un courant d'eau à zéro. Le tableau suivant contient les résultats des expériences

(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour 1840.

Nature des sels mélangés.	Quantité d'eau écoulée par minute.	Quantités de sels dissoutes dans 100 parties d'eau.
Sulfate de soude et Sulfate de magnésie.	2,80 gr	5,600 p. de sulfate de soude, 3,880 p. de sulfate de cuivre.
Sulfate de soude et Sulfate de magnésie.	0,34	7,218 p. de sulfate de soude, 4,767 p. de sulfate de magnésie.
Sulfate de magnésie et Sulfate de cuivre.	0,08	3,368 p. de sulfate de magnésie, 3,088 p. de sulfate de cuivre.
Sulfate de soude, Sulfate de magnésie et Sulfate de cuivre.	0,93	6,805 p. de sulfate de soude, 4,456 p. de sulfate de magnésie, 2,770 p. de sulfate de cuivre.

L'influence réciproque des sels mélangés est encore plus évidente dans cette deuxième série d'expériences que dans la première.

Ce genre de phénomènes devra être pris en considération dans toute théorie sur l'origine des eaux minérales.

Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides; par M. Hermann Kopp (1).

Ces recherches font suite à celles dont nous avons inséré les résultats au tome XLVII, page 412 des *Annales*. Elles

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XCVIII, page 367; juin 1856.

ont eu principalement pour objet des liquides organiques azotés. Il n'a rien été changé aux procédés d'expérimentation. La plupart des liquides ont été préparés dans le laboratoire chimique de l'Université de Giessen, sous la direction de M. Will.

Nous nous bornerons, comme nous l'avons fait pour la première partie de ces recherches, à rapporter les formules et les nombres qui résument les expériences de M. Kopp. Nous désignerons de même par D la densité à zéro, par V le volume aux diverses températures, et par T la température d'ébullition sous la pression normale.

Ether nitrique.

$D = 1,1322$

$V = 1 + 0,0011290\,t + 0,0000047915\,t^2 - 0,000000018413\,t^2$

$T = 86^\circ,3$

Nitrobenzol, $C^{12}H^5AzO^6$.

$D = 1,2002$

$V = 1 + 0,0008263\,t + 0,00000052249\,t^2 + 0,0000000013779\,t^3$

$T = 219$ à 220 degrés

Aniline.

$D = 1,0361$

$V = 1 + 0,0008173\,t + 0,00000091910\,t^2 + 0,00000000062784\,t^3$

$T = 184^\circ,8$

Cyanure de méthyle, C^2H^3Cy (acétonitrile).

$D = 0,8347$

$V = 1 + 0,0012118\,t + 0,0000017780\,t^2 + 0,0000000015322\,t^3$

$T = 71$ à 72 degrés

Cyanure de phényle, $C^{12}H^5Cy$ (benzonitrile).

$D = 1,0230$
$V = 1 + 0,0009338t - 0,00000030722t^2 + 0,0000000057960t^3$
$T = 190°,6$

Essence de moutarde.

$D = 1,0282$
$V = 1 + 0,0010713t + 0,000000032701t^2 + 0,0000000073569t^3$
$T = 150°,7$

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LVIII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger

Extraits par M. VERDET.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-HUITIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Annales de Chemie
et de Physique

(vol. LVIII - LIX - LX)
1860

